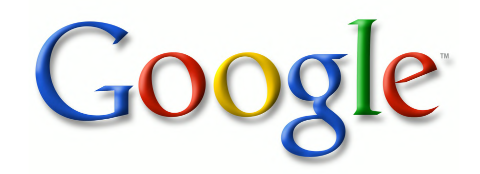



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06911393 8

















# GRUNDRISS

DER

# QUALITATIVEN ANALYSE

VOM STANDPUNKTE

DER LEHRE VON DEN IONEN

VON

DR. WILH. BÖTTGER,
ASSISTENT AM PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN INSTITUT
DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

MIT 10 FIGUREN, 3 TABELLEN UND EINER SPEKTRALTAFEL

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1902

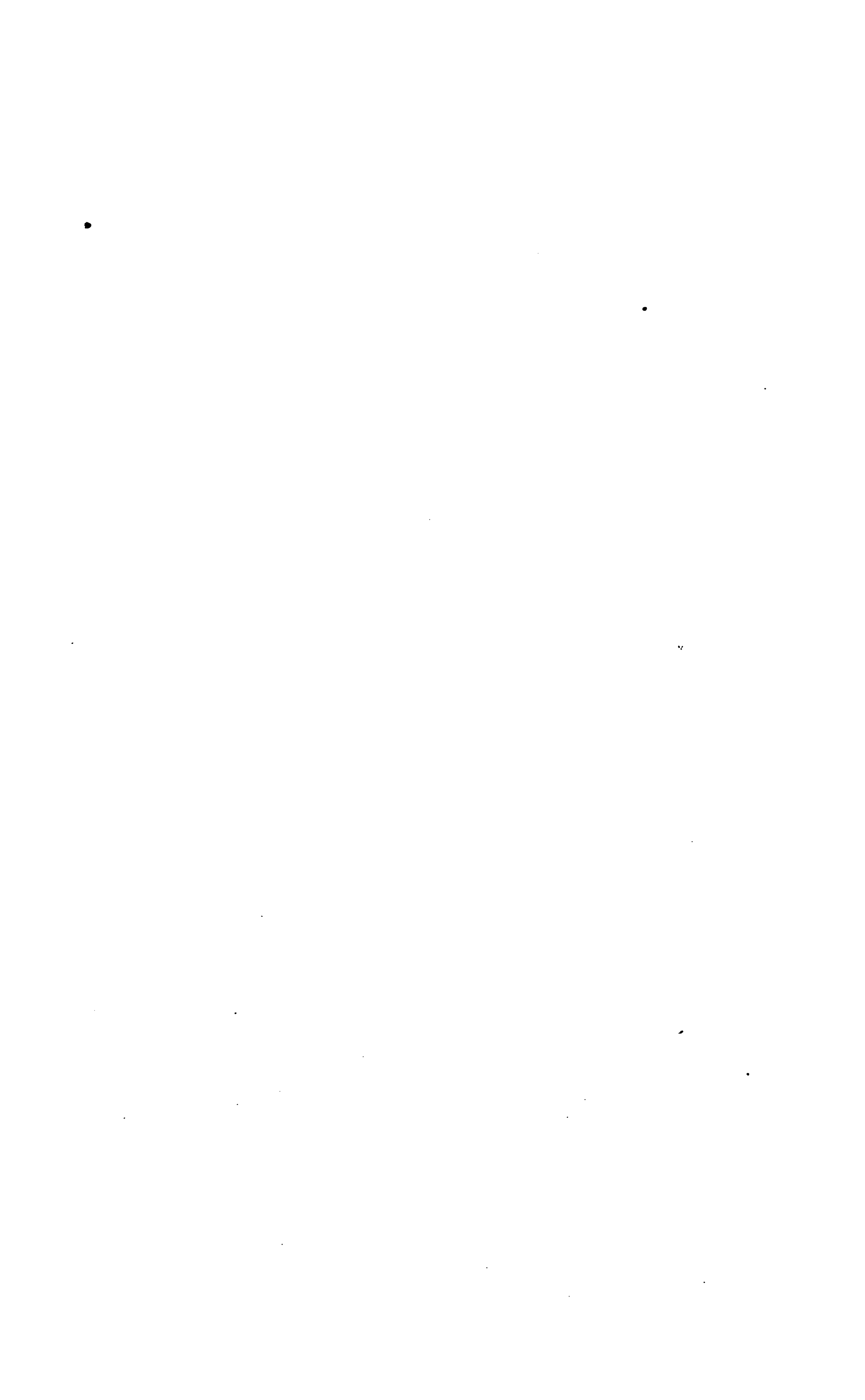
HERRN

PROFESSOR DR. W. OSTWALD

MEINEM VEREHRTEN LEHRER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET



# Vorwort.

Durch die Abfassung dieses Buches habe ich einem Mangel abhelfen wollen, auf den W. Ostwald u. a. im Vorworte zur zweiten Auflage der „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie" hingewiesen hat. Derselbe besteht darin, dass die Ausbreitung neuer Erfahrungen und allgemeiner, für das Verständnis chemischer Erscheinungen wichtiger Einsichten bei dem praktischen Unterrichte in der Chemie nicht die gebührende Berücksichtigung findet. Nach dem Erscheinen der „Grundlinien der anorganischen Chemie" ist das Bedürfnis nach einem Buche, welches die jetzt anerkannten Auffassungen durch den Unterricht in der „qualitativen Analyse" vermittelt, wohl noch deutlicher hervorgetreten. Diesem Umstande verdanke ich zu einem guten Teile die Anregung zur früheren Ausführung jener, schon seit Jahren gehegten Absicht.

Bei der Abfassung des Buches habe ich mir die Aufgabe gestellt, besonders die gesetzmässigen Zusammenhänge zwischen den verschiedenen chemischen Vorgängen in leicht verständlicher Weise und (soweit angängig) exakt darzustellen. Durch möglichst konsequente Anwendung der einmal erörterten Beziehungen hoffe ich die Bedeutung und die Nützlichkeit ihrer Kenntnis zur Genüge begründet zu haben.

Ausser der Lehre von den Ionen habe ich dem Grundgesetz der chemischen Gleichgewichtslehre, dem Massenwirkungsgesetz, besondere Sorgfalt zugewendet. Die grosse Bedeutung des Inhalts dieses Gesetzes auch für qualitative Versuche ist immer hervorgehoben worden, wo sich Gelegenheit dazu bot.

Ferner habe ich den Sinn der gebräuchlichsten Begriffe der allgemeinen Chemie an geeigneten Beispielen so zu definieren gesucht, dass auch der Anfänger die Fähigkeit erlangen kann, die Begriffe richtig anzuwenden. Auf die verschiedene Bedeutung einzelner Begriffe, z. B. der Basizität (Abschnitt **129**) und der Wertigkeit (**165**) habe ich gelegentlich hingewiesen.

Ein weiterer Punkt, der noch einige Worte der Erklärung bedarf, ist der, dass ich von der Begründung von Konstitutionsformeln und

von der Erörterung des „Wesens“, resp. des „Mechanismus“ chemischer Vorgänge — überhaupt solcher Fragen abgesehen habe, deren Verständnis ohne die nötigen Vorkenntnisse an die Phantasie höhere Ansprüche stellt, als die Einsicht einfacher Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Erscheinungen, auf die die nähere Betrachtung der Thatsachen unmittelbar hinleitet. Die bei qualitativen Übungen entgegentretenden Erscheinungen sollen doch zunächst dazu dienen, ein Fundament von „verstandenen“ und nicht von „erlernten“ Kenntnissen zu begründen!

An zahlreichen Stellen habe ich, um Lücken bei der Darstellung des zum Teil in diesem Sinne noch nicht bearbeiteten Materials auszugleichen, auf entsprechende Textstellen in den beiden oben erwähnten, mit einem so reichen Schatze von Erfahrungen geschriebenen Werken von W. Ostwald verwiesen. — Hinsichtlich der übrigen Litteraturangaben habe ich es so gehalten, dass ich namentlich dann auf Originalarbeiten verwiesen habe, wenn ihr Inhalt besonders wichtig oder noch wenig verbreitet ist. Wenn ich in dieser Beziehung gegen meine Absicht ungerecht verfahren sein sollte, so bitte ich im voraus, dies zu entschuldigen und mich freundlichst davon zu benachrichtigen.

Die Einteilung, über die das folgende Inhaltsverzeichnis Auskunft giebt, ist einem praktisch bewährten Brauche entsprechend gewählt worden. Nach diesem werden die Versuche im Laboratorium mit der Analyse von Lösungen begonnen, die nur einen Bestandteil enthalten. Wenn die Natur des Bestandteils (Ions) festgestellt ist, wird eine Lösung von einem Salze, das diesen Bestandteil enthält, hergestellt, und mit dieser Lösung werden die in einem besonderen Abschnitte beschriebenen Reaktionen ausgeführt. Auf diese Weise wird erzielt, dass der Studierende die Methoden zur Bearbeitung der Niederschläge der einzelnen Gruppen und die charakteristischen Merkmale der einzelnen Bestandteile schon hinreichend beherrscht, wenn mit der vollständigen Analyse eines gegebenen Gegenstands auf die metallischen und nichtmetallischen Bestandteile begonnen wird. — Übrigens ist die Anwendung des Buchs keineswegs auf diesen Brauch beschränkt. Die Einteilung in Abschnitte wird sogar Abänderungen dieser Methode leichter durchführen lassen.

Die Tabellen sollen zur leichteren Orientierung und Beherrschung des Analysengangs beitragen. Die Hinweise auf die entsprechenden Abschnitte machen eine genauere Beschreibung und Begründung der einzelnen Operationen entbehrlich.

Einige Abschnitte „theoretischen“ oder „allgemeinen“ Inhalts sind mehr mit Rücksicht auf den nächsten Zweck des Buchs in kleinerer Schrift gedruckt, als um dadurch ihre Beachtung als weniger wichtig hinzustellen. Die Auswahl und Anordnung derselben verdanke ich zum Teil dem Gedankenaustausche mit Studierenden beim praktischen Unterrichte. Durch reichliche Hinweise habe ich den Zusammenhang zwischen den „theoretischen“ und „beschreibenden“ Abschnitten möglichst vervollständigt.

In den Abschnitten, die die Eigenschaften der Ionen der verschiedenen Elemente behandeln, ist von der Beschreibung der physikalischen Eigenschaften der Elemente selbst und von der Aufzählung ihrer natürlich vorkommenden Verbindungen abgesehen worden, nicht um die Kenntnis dieser Verhältnisse als überhaupt entbehrlich hinzustellen, sondern um dadurch die Übersicht über die hier in den Vordergrund gestellten Beziehungen nicht zu vermindern.

Die seltenen Elemente sind in den vorher beschriebenen Analysengang nicht eingereiht worden. Doch hoffe ich, durch die Anordnung derselben nach den Gruppenreagenzien, durch die die Ionen der seltenen Elemente gegebenenfalls gefällt werden, die Ermittelung von Verbindungen der seltenen Elemente zu erleichtern. Die Mittel zur Unterscheidung und Trennung der Verbindungen verwandter Elemente habe ich, wenn die Beschreibung aus Rücksicht auf den Umfang des Buchs unterblieben ist, durch Hinweise auf die entsprechenden Quellen unter Berücksichtigung der neuesten Publikationen möglichst vollständig angegeben.

Es dürfte vielleicht nicht überflüssig sein, zu erwähnen, dass sich auch manche Neuerungen in dem Buche finden, die sich bei vielseitiger Anwendung als brauchbar herausgestellt haben.

Schliesslich bitte ich, wenn man einen Mangel an Klarheit und Einfachheit der Darstellung empfinden sollte, dies damit zu entschuldigen, dass ich bei dieser grösseren Erstlingsarbeit noch erheblich mit der Überwindung der Schwierigkeiten zu kämpfen hatte, die darin bestanden, dass das Gebiet nur zum Teil in dem hier durchgeführten Sinne bearbeitet war.

Bei der Abfassung dieses Buchs habe ich das Bestreben gehabt, einerseits den Unterrichtenden eine Erleichterung der Arbeit zu verschaffen und andererseits das Interesse der Studierenden an dem Gegenstande zu erhöhen und über die Dauer der (nicht selten für überflüssig) angesehenen qualitativen Übungen hinaus zu erhalten. Ich übergebe es der Öffentlichkeit, indem ich an die Leser die Bitte

richte, mich auf etwaige Irrtümer aufmerksam machen und mir Verbesserungsvorschläge nicht vorenthalten zu wollen.

Die Figuren sind mit Genehmigung von Herrn Professor Ostwald zum Teil aus den „Grundlinien“ übernommen, zum Teil sind die Zeichnungen dafür von meinem Freunde, Herrn Dr. Brauer, hergestellt worden.

Herrn Professor Ostwald sage ich dafür, wie auch für das dieser Arbeit gewidmete Interesse meinen verbindlichsten Dank.

Herrn Dr. Brauer und den Herren candd. Walter Neumann aus Kattowitz und Alexander Titoff aus Moskau danke ich herzlichst für ihre treue Unterstützung beim Lesen der Korrekturen und für zahlreiche gute Ratschläge, die ich noch verwerten konnte.

Leipzig, im März 1902.

**Wilh. Böttger.**

# Inhalt.

Die Ziffern bedeuten die Nummern der Abschnitte.

**Einleitung.** 1. Zweck der chemischen Analyse. 2. Reaktionen, Einteilung der Aufgabe. 3. Prinzip der Analyse. 4. Die Gruppenreagenzien.

## Untersuchung einer Lösung auf die metallischen Bestandteile.

**I. Gruppe.** 5. Fällung mit Salzsäure. 6. Löslichkeit. 7. Untersuchung des mit Salzsäure erhaltenen Niederschlags. 8. Das Verhalten der Säuren, Basen und Salze. 9. Zusammenhang der chemischen Erscheinungen mit der physikalischen Theorie von Arrhenius. Bestandteile. 10. Reaktionen der Ionen der ersten Gruppe. 11. Silberion. 12. Löslichkeit des Silbercyanids in Kaliumcyanid. 13. Komplexe Ionen. 14. Bleiion. 15. Darstellung von Bleinitrat. 16. Die Ionen des Quecksilbers. 17. Merkuroion. 18. Einige besondere Fälle der ersten Gruppe.

**II. Gruppe.** 19. Fällung mit Schwefelwasserstoff. 20. Die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Sulfide. 21. Trennung der in Ammoniumsulfid nicht löslichen Sulfide. 22. Fortsetzung. Abscheidung von Blei- und Wismution. 23. Trennung von Kupfer- und Kadmiumion. 24. Prüfung auf Sulfide, die in Ammoniumsulfid löslich sind. 25. Trennung der in Ammoniumsulfid löslichen und nicht löslichen Sulfide. 26. Trennung der Sulfide der Arsengruppe. 27. Umkehrbare Reaktionen. 28. Fortsetzung. 29. Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage. 30. Einfluss fester Stoffe. 31. Theorie der Schwefelwasserstofffällung. 32. Anwendung von Alkalisulfid für Ammoniumsulfid zur Trennung der zweiten Gruppe. 33. Merkuriion. 34. Verschiedenes Verhalten der Lösungen von Merkurinitrat und -chlorid. 35. Versuche mit dem Glühröhrchen. 36. Darstellung von Sauerstoff, Merkuro- und Merkurinitrat. 37. Wismution. 38. Reaktionen des Wismutions. 39. Versuche mit dem Lötrohre. 40. Kupriion und Kuproion. 41. Kadmium. 42. Arsen. 43. Die Ionen der fünfwertigen Stufe des Arsens. 44. Verhalten von Arsenverbindungen beim Erhitzen auf der Kohle. 45. Nachweis sehr kleiner Mengen von Arsen. 46. Ionen des Antimons. 47. Ionen des Zinns. 48. Stanniverbindungen. 49. Zusammenhang gewisser Ausnahmen mit dem Unterschiede der Dissociation der Stoffe. 50. Dissociation und Ionen des Wassers.

**III. Gruppe.** 51. 52. Oxydations- und Reduktionsvorgänge. 53. Beziehung zwischen Oxydation, resp. Reduktion, und Veränderung der Ionenladungen.

54. Oxydation des Ferroions zu Ferriion mit Salpetersäure. 55. Trennung der durch Ammoniak gefällten Hydroxyde. 56. Prüfung des in Alkalilauge unlöslichen Teils auf Eisen- und Manganhydroxyd. 57. Eisen- und Chromhydroxyd begleiten sich gegenseitig. 58. Prüfung des Niederschlags der dritten Gruppe auf Phosphate, Oxalate u. s. w. 59. Zersetzung von Phosphaten. 60. Zersetzung von Oxalaten und Fluoriden. 61. Zersetzung von Phosphaten und Oxalaten, resp. Fluoriden. 62. Theorie der Fällung der in Säuren gelösten Salze durch Ammoniak. 63. Aluminium. 64. Chrom. 65. Gefärbte Salzperlen. 66. Doppelsalze. 67. Eisen. 68. Ferroion. 69. Ferriion. 70. Komplexe Ionen des Eisens. 71. Hydrolyse.

**IV. Gruppe.** 72. Das Reagens der vierten Gruppe ist Ammoniumsulfid. 73. Fällung mit Ammoniumsulfid. 74. Theorie der Fällung dieser Ionen durch Ammoniumsulfid. 75. Trennung der Sulfide. 76. Kobalt- und Nickelsulfid. 77. Kolloide. 78. Mangan. 79. Feste Manganverbindungen. 80. Die Beziehungen des Manganoions zu den Verbindungen höherer Wertigkeitsstufen. 81. Zink. 82. Darstellung von Zinksulfat. 83. Kobalt. 84. Nickel.

**V. Gruppe.** 85. Entfernen des Ammoniumsulfids. 86. Fällung mit Ammoniumkarbonat. 87. Trennung von Baryum-, Calcium- und Strontiumkarbonat. 88. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Elektrolyte. 89. Der Einfluss anderer Stoffe. 90. Einfluss anderer Stoffe auf die Löslichkeit. 91. Löslichkeitsprodukt. 92. Trennung von Strontium- und Calciumion. 93. Reaktionen der Ionen der fünften Gruppe. 94. Calcium. 95. Darstellung von Kohlendioxyd und Calciumchlorid. 96. Theorie der Zersetzung der Karbonate durch Säuren. 97. Strontium. 98. Baryum.

**VI. Gruppe.** 99. 100. Kennzeichnung von Kalium- und Natriumion. 101. Die Entfernung von Magnesiumion. 102. Magnesium. 103. Kalium. 104. Aufhebung des Übersättigungszustands. 105. Natrium. 106. Flammenreaktionen. 107. Spektralanalyse. 108. Ammoniumion. 109. Die Reaktionen des Ammoniumions.

## Untersuchung einer Lösung auf die Anionen.

110. Charakteristik des Verfahrens.

**I. Gruppe.** 111. Das Sulfat- und Fluorkieselion. 112. Sulfation und Schwefelsäure. 113. Eigenschaften des Fluorsiliciumions.

**II. Gruppe.** 114. Die Anionen dieser Gruppe. 115. Filtrieren von Baryumsulfat. 116. Reaktionen des Oxalations und der Oxalate. 117. Reaktionen des Fluorions und der Fluoride. 118. Ätzen mit Flusssäure. 119. Reaktionen des Chromat- und Bichromations. 120. Beziehungen zwischen Chromat- und Chromiion. 121. Reaktionen des Sulfitions und des Schwefeldioxyds. 122. Darstellung von Schwefeldioxyd. 123. Thiosulfation. 124. Kennzeichnung von Sulfit- neben Thiosulfation. 125. Kennzeichnung des Oxalations neben den anderen Anionen dieser Gruppe.

**III. Gruppe.** 126. Anionen dieser Gruppe. 127. Anionen der Phosphorsäure. 128. Dissociationsverhältnisse der Phosphorsäure. 129. Basizität der Phosphorsäure. 130. Pyrophosphation. 131. Metaphosphation. 132. Anionen des dreiwertigen Arsens. 133. Anionen des fünfwertigen Arsens. 134. Unter-

scheidung zwischen Arsenit- und Arseniation. 135. Reaktionen der Anionen der Borsäure. 136. Anionen der Kieselsäure. 137. Karbonation. 138. Reaktionen des Tartrations. 139. Unterscheidung zwischen Oxalat- und Tartration.

**IV. Gruppe.** 140. Die Anionen dieser Gruppe. 141. Eigenschaften des Chlorions und der Chloride. 142. Unterschiede in den Eigenschaften der Anionen und der Stoffe, aus denen sie entstehen. 143. Bromion und Bromide. 144. Jodion und Jodide. 145. Kennzeichnung von Chlorion neben Brom- und Jodion. 146. Cyanion und Cyanide. 147. Ferrocyanion und Ferro-, cyanide. 148. Ferricyanion und Ferricyanide. 149. Beziehung zwischen Ferro- und Ferricyanion. 150. Kennzeichnung von Cyaniden neben Ferri- und Ferrocyaniden. 151. Unterchlorige Säure und Hypochlorition. 152. Reaktionen des Rhodanions.

**V. Gruppe.** 153. Nitration und Salpetersäure. 154. Nitrition und salpetrige Säure. 155. Trennung von Nitrit- und Nitration. 156. Acetion und Essigsäure. 157. Chloration und Chlorsäure. 158. Darstellung von Kaliumperchlorat und Kaliumchlorid aus Kaliumchlorat. 159. Gesetz der Reaktionsstufen. 160. Trennung mehrerer Stoffe durch gebrochene Auflösung. 161. Trennung durch gebrochene Verdampfung. 162. Katalysatoren. 163. Beziehungen zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen eines Elements. 164. Beziehungen zwischen den Oxydationsstufen und der Bethätigung als Oxydations-, resp. Reduktionsmittel. 165. Wertigkeit.

## Vollständige Analyse eines gegebenen Gegenstands.

**Vorprüfung.** 166. Allgemeines. 167. Zerkleinerung grobkörniger Gegenstände. 168. Versuche im Glühröhrchen. 169. Verhalten auf der Kohle. 170. Reduktionsversuche nach der Hempelschen Methode. 171. Prüfung in der Phosphorsalz- und Boraxperle. 172. Flammenreaktionen. 173. Vorprüfung auf Säuren. 174. Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure. 175. Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. 176. Verhalten gegen Lösungsmittel.

## Lösung, resp. Aufschliessung fester Gegenstände.

177. Allgemeines. 178. Fortsetzung. 179. Bereitung der Lösung zur Prüfung auf Anionen. 180. Aufschluss von schwer löslichen Halogeniden. 181. Aufschliessung von Blei-, Baryum-, Calcium- und Strontiumsulfat. 182. Aufschliessung von Cyaniden. 183. Aufschliessung von Fluoriden. 184. Aufschliessung von Oxyden. 185. Aufschliessung von Sulfiden. 186. Auflösung von Metallen und Legierungen. 187. Silikate. 188. Aufschluss von Silikaten mit Salzsäure. 189. Aufschluss von Silikaten mit Alkalikarbonat. 190. Aufschluss von Silikaten mit Flusssäure. 191. Das Verfahren bei Gegenwart organischer Verbindungen. 192. Die Untersuchung von organischen Verbindungen.

## Seltenere Elemente.

193. Die für die Analyse wichtigsten Eigenschaften der Ionen der selteneren Elemente.

**I. Gruppe** 194. 195. Thallium.

In diesem Buche sollen nun die Methoden behandelt werden, welche die Kennzeichnung der Bestandteile eines natürlichen oder künstlich hergestellten Gegenstandes ermöglichen. Und zwar wird es sich nur um eine beschränkte Zahl von Elementen und Radikalen handeln, wobei sich die Beschränkung aus didaktischen Gründen und durch die Verbreitung in der Natur ergiebt.

**2. Reaktionen. Einteilung der Aufgabe.** Die Lösung der angedeuteten Aufgabe wird dadurch bewerkstelligt, dass der Gegenstand in Beziehungen zu den Sinnesorganen gebracht wird. Und zwar ist es üblich, diese Beziehungen in möglichst auffälliger Weise herzustellen. Derartige bewusst eingeleitete Vorgänge — Reaktionen oder Vorgangseigenschaften[1]) — bestehen z. B. in der Erzeugung einer anderen Formart (Aggregatzustand) (G. L. 14) oder in der Hervorrufung einer Färbung oder Änderung der Farbe. Die auf Änderung der Formart beruhenden Reaktionen sind besonders häufig, und zwar speziell die, welche mit dem Entstehen, resp. Verschwinden eines festen Stoffes (Niederschlages) in einer Flüssigkeit verbunden sind. Doch sind ausser den genannten noch zahlreiche andere Mittel in Gebrauch, wie sich aus den später folgenden Betrachtungen ergeben wird.

Wegen des schon erwähnten Überwiegens der Reaktionen mit Flüssigkeiten, die kürzer (flüssige)[2]) Lösungen genannt werden sollen, ergiebt sich notwendig eine Teilung der analytischen Operationen. Der eine Teil wird sich daher nur mit der Analyse von Lösungen beschäftigen, während in einem anderen die Methoden behandelt werden sollen, durch die solche Gegenstände, die nicht in gelöstem Zustande vorliegen, in Lösung gebracht werden. Dass dieser letztere Teil dem anderen nachgestellt wird, ergiebt sich daraus, dass in vielen Fällen die Auflösung eines Gegenstandes die Kenntnis von Eigenschaften voraussetzt, die im ersten näher betrachtet werden sollen.

Die nunmehr zu behandelnde Analyse von Lösungen ist wiederum nur auf wässerige Lösungen beschränkt. Die Vorteile, die die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel anderen flüssigen Stoffen, z. B. Alkohol, gegenüber hat, bestehen in der Hauptsache darin, dass eine grosse Zahl der Stoffe, um die es sich hier handelt, sich in Wasser reichlicher als in anderen einheitlichen Flüssigkeiten löst, und dass die Reaktionen in wässerigen Lösungen besonders einfach und durchsichtig sind.

---

[1]) Ostwald Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie 3. Aufl. S. 5.

[2]) Vergl. die Bemerkung in Abschnitt 6.

**3. Prinzip der Analyse.** Für die Untersuchung einer wässerigen Lösung z. B. hinsichtlich der metallischen Bestandteile ergiebt sich zunächst die Möglichkeit, durch Anstellung von bestimmten Reaktionen, die für die Salze der einzelnen Metalle charakteristisch sind, über die Anwesenheit der verschiedenen Bestandteile zu entscheiden. Diesem Verfahren steht jedoch die Ähnlichkeit der Eigenschaften, d. h. der Veränderungen, die die Salze der verschiedenen Metalle unter gleichen Bedingungen geben, hindernd entgegen, wie folgendes Beispiel erläutert. Prüft man etwa eine Lösung auf Silbersalze mit Salzsäure auf Grund der Thatsache, dass Silbersalze mit Salzsäure eine weisse Fällung geben, so kann der Fall eintreten, dass eine Abscheidung erfolgt, auch wenn die Lösung k e i n Silbersalz enthält. Und zwar deshalb, weil die Salze auch gewisser anderer Metalle (Blei- und Merkurosalze) mit Salzsäure Niederschläge geben. Durch nur e i n e Reaktion erlangt man also eine u n b e s t i m m t e Auskunft.

Zieht man aber gerade die Übereinstimmung im Verhalten der verschiedenen genannten Salze als Hilfsmittel zur Entfernung eben jener Bestandteile aus der Lösung in Betracht, so ersieht man, dass die Aufgabe in die einfachere der Untersuchung des erhaltenen Niederschlags (welcher aus Blei-, Merkuro- und Silberchlorid bestehen kann) und in die der Lösung mit den übrigen Bestandteilen zerfällt. Dieses Prinzip, welches also auf der Zergliederung der Aufgabe in einfachere beruht, liegt den verschiedenen Methoden zur Prüfung einer Lösung auf die metallischen Bestandteile zu Grunde. Durch systematische Verwertung entsprechend gewählter Eigenschaften ist schliesslich eine praktisch vollständige Trennung der metallischen Bestandteile voneinander und dann auch die Kennzeichnung der einzelnen durchführbar.

Für die Ausführung einer derartigen Aufgabe sind mannigfache Wege bearbeitet worden. Dem Charakter des Buches entsprechend, wird keine erschöpfende Behandlung dieser Methoden durchgeführt werden, vielmehr soll nur ein Verfahren mit unwesentlichen Abänderungen, welches sich als zweckmässig erwiesen hat, ausführlich beschrieben und erörtert werden. Nach dem klaren Verständnis desselben und der vollständigen Beherrschung der im Anschluss hieran näher behandelten Eigenschaften der Salze der verschiedenen Metalle ist es sowohl leicht möglich, mehr oder weniger geringfügige Abänderungen zu treffen, wie auch nötigenfalls ein anderes Verfahren, welches zum gleichen Ziele führt, zu verstehen und zu verwenden.

**4. Die Gruppenreagenzien.** Die Methode, die eine Trennung der metallischen Bestandteile in engere Gruppen gestattet, beruht auf der systematischen Anwendung folgender Reagenzien:

1) Salzsäure,
2) Schwefelwasserstoff,
3) Ammoniak,
4) Ammoniumsulfid
und 5) Ammoniumkarbonat.

Durch aufeinanderfolgende Anwendung dieser Reagenzien (auf deren Natur noch zurückgegriffen wird) werden aus einer Lösung die metallischen Bestandteile der Salze aller Metalle bis auf Magnesium, Kalium und Natrium entfernt, so dass eine Lösung nach der Wechselwirkung mit den genannten Reagenzien nur noch Salze der eben erwähnten Metalle enthalten kann.

Nach diesen Reagenzien unterscheidet man fünf Gruppen von metallischen Bestandteilen, denen sich noch die sechste, welche die eben erwähnten drei und Ammoniak umfasst, anschliesst.

# Untersuchung
# einer Lösung auf die metallischen Bestandteile.

## I. Gruppe.

**5. Fällung mit Salzsäure.** Die praktische Ausführung des Verfahrens besteht darin, dass man in einem Reagensrohr 2—3 ccm der gegebenen Lösung darauf prüft, ob dieselbe mit verdünnter Salzsäure einen weissen Niederschlag giebt. Ist das der Fall, so wird zu einem etwas grösseren Teil (etwa 10 ccm) tropfenweise Salzsäure gegeben, bis ein vermehrter Zusatz von Säure keine weitere Abscheidung bewirkt. Dies erkennt man daran, dass die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit klar bleibt, resp. dass die beim Filtrieren abgelaufene Flüssigkeit bei Zusatz von wenig Säure keine Trübung giebt. Durch diese Probe erhält man die Gewissheit, dass die Entfernung der durch Salzsäure fällbaren metallischen Bestandteile bis zu dem damit erreichbaren Betrage erfolgt ist. Ein unverhältnismässig grosser Zusatz von Salzsäure ist jedoch zu vermeiden, weil sich daraus Störungen für die weitere Verarbeitung der Lösung entwickeln, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die Trennung des Niederschlags von der Flüssigkeit geschieht durch Filtrieren, wobei von der Eigenschaft von porösem, ungeleimtem Papier Gebrauch gemacht wird, für feste Teilchen von entsprechender Grösse nicht, dagegen für Flüssigkeiten durchlässig zu sein. Die dazu benötigten Filter stellt man sich selbst her, indem man quadratische Stücke von Filtrierpapier so bricht, dass vier quadratische Felder entstehen und von den vier übereinander liegenden Quadraten die offene Ecke so abschneidet, dass der Rest die Gestalt eines Kreisquadranten bekommt. Das Filter wird dann in einen Glastrichter so eingesetzt, dass das Papier auf der einen Hälfte einfach, auf der anderen dreifach liegt, und durch Befeuchten mit Wasser wird es am Trichter befestigt. Die Grösse der Filter ist so zu bemessen, dass der Rand des Filters etwa 1 cm tiefer liegt als der des Trichters. Die Trennung von Niederschlag und Flüssigkeit ist auf diesem Wege ziemlich unvollständig, weil der Niederschlag mit nicht unbeträchtlichen Mengen der Flüssigkeit benetzt bleibt. Dadurch können Störungen mit

Bezug auf die Untersuchung des Niederschlags bedingt werden. Eine für diese Zwecke hinreichende Einschränkung dieses Einflusses kann dadurch erreicht werden, dass der Niederschlag ein bis mehrere Male mit destilliertem Wasser übergossen oder, wie man dafür auch sagt, ausgewaschen wird. Die durch das Filter gelaufene Flüssigkeit wird mit der vom Niederschlag abfiltrierten Lösung, dem „Filtrat der ersten Gruppe", zur weiteren Untersuchung vereinigt.

Die hier beschriebene Operation des Auswaschens gilt für die Bearbeitung fast aller Niederschläge. Speziell in diesem Falle ist es aus alsbald zu erwähnenden Gründen zweckmässig, das Auswaschen mit möglichst kleinen Wassermengen durchzuführen. Zu diesem und vielen anderen Zwecken wird in chemischen Laboratorien ein Apparat von beistehender Gestalt, die sogenannte Spritzflasche benutzt, die man sich aus dem dazu benötigten Material: Kolben, Glasrohr und Kork, leicht selbst herstellen kann. Der Vorteil der Anwendung dieser Flasche besteht darin, dass man durch Einblasen von Luft die aus der Spitze austretende Wassermenge willkürlich regeln und durch entsprechende Bewegung der Flasche und des spitzen Endes auf bestimmte Stellen richten kann, was beispielsweise für das Auswaschen einer gegebenen Niederschlagsmenge mit wenig Wasser zu beachten ist.

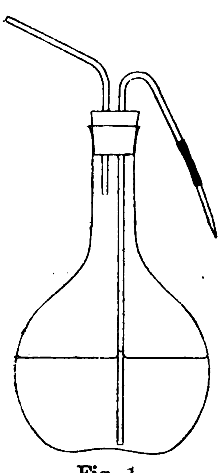


Fig. 1.

Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag kann aus den Chloriden des Bleis, des Silbers und des einwertigen Quecksilbers bestehen. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wird durch die Formeln: $PbCl_2$, $AgCl$, resp. $HgCl$ ausgedrückt. Fortsetzung 7.

**6. Löslichkeit.** Es erhebt sich nun die Frage, mit welcher Eigenschaft das unterschiedliche Verhalten der Salze der verschiedenen Metalle in Zusammenhang steht, oder mit anderen Worten, welche Eigenschaft bekannt sein muss, um das Eintreten der Fällung der Salze eines Metalles im voraus bestimmen zu können, resp. welche Folgerungen mit Bezug auf diese Eigenschaft der gefällten Verbindungen aus der Thatsache, dass eine Fällung eingetreten ist, abgeleitet werden können.

Diese Eigenschaft ist die Löslichkeit; man versteht darunter die in Grammen ausgedrückte Menge eines Stoffes, die sich in der Volumeinheit der gesättigten (s. u.) Lösung bei bestimmter Temperatur befindet.

Diese letztere Bestimmung ist notwendig, weil die Löslichkeit mit der Temperatur veränderlich ist. (G. L. 220—22.) Sie ist, etwas anders ausgedrückt, eine Funktion der Temperatur. Für die Zwecke der qualitativen Analyse ist jedoch die Kenntnis der Löslichkeit der verschiedenen Stoffe bei Zimmertemperatur bis auf wenige Ausnahmen ausreichend, da die meisten Operationen unter diesen Verhältnissen angestellt werden. Nach der Formart der Lösungen, womit man also gleichteilige (homogene) aber nicht einheitliche Gemenge (G. L. 11) bezeichnet, werden feste, flüssige und gasförmige unterschieden. Nach dem früher Gesagten beziehen sich die folgenden Erörterungen fast ausschliesslich auf flüssige, und zwar wässerige Lösungen.

Die Löslichkeit der Chloride der verschiedenen Metalle ist nun sehr verschieden. Speziell die drei erwähnten sind, wie genaue Versuche ergeben haben, sehr schwer löslich, d. h. beim Schütteln eines der festen Chloride mit Wasser gehen nur sehr geringe Mengen in Lösung. Andererseits scheidet sich das Chlorid aus einer Lösung im festen Zustande ab, wenn die Bedingungen für die Entstehung solcher Mengen bestehen, die die Löslichkeit überschreiten. Die Abscheidung findet statt, bis der Zustand erreicht ist, der auch entstehen würde, wenn man die in Bezug auf andere Bestandteile unveränderte Lösung mit festem Salz in Berührung bringen würde. Der Zustand wird als Gleichgewichtszustand bezeichnet, um damit zum Ausdruck zu bringen, dass zwischen der Lösung und dem Niederschlag keine weiteren Veränderungen stattfinden. Man kann sich daher kürzer ausdrücken, indem man sagt, die Abscheidung des Niederschlags findet statt, bis Gleichgewicht zwischen diesem und der Lösung besteht.

Lösungen, die so viel von dem festen Stoff enthalten, dass sie mit demselben im Gleichgewicht sind, werden gesättigte genannt. Enthalten sie mehr von dem festen Stoff, als dem Gleichgewicht entspricht, so heissen sie übersättigt, enthalten sie weniger, untersättigt. Die über-, resp. untersättigten Lösungen sind in Berührung mit dem festen Stoff nicht im Gleichgewicht und gehen in gesättigte über, indem sich festes Salz ausscheidet, resp. auflöst.

Die Chloride der anderen Metalle sind reichlicher in Wasser löslich, deshalb scheidet sich nichts aus, wenn unter den angegebenen Bedingungen zu einer Lösung, beispielsweise von Nitraten, die aber keine Salze des Bleies, Silbers oder einwertigen Quecksilbers enthält, Salzsäure gegeben wird. Doch ist damit nicht gesagt, dass eine Umsetzung nach dem Schema: $MNO_3 + HCl = MCl + HNO_3$, wo $MNO_3$ das Symbol

für das Nitrat eines beliebigen einwertigen Metalles bedeutet, nicht stattfände. Das Ausbleiben einer Fällung ist daher nicht das entscheidende Kennzeichen dafür, dass keine Umsetzung stattgefunden hat. Für die Bildung des Niederschlags ist somit die Löslichkeit des entstehenden Stoffs die massgebende Bedingung.

**7. Untersuchung des mit Salzsäure erhaltenen Niederschlags.** (Vergl. hierzu die Tabelle zur Untersuchung auf Bestandteile der ersten Gruppe.) Das weitere Verfahren zur Trennung und sinnfälligen Kennzeichnung der drei Chloride (**5**) ist das folgende. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen und das ablaufende Wasser gesammelt. Bei dieser Operation geht Bleichlorid in Lösung; Silber- und Merkurochlorid sind dagegen fast unlöslich. Das gesammelte Filtrat, aus dem sich beim Abkühlen, wenn Bleichlorid im Niederschlag war, lange feine Nadeln von Bleichlorid abscheiden, die man durch Filtrieren entfernt, resp. durch Erwärmen wieder in Lösung bringt, wird mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einem löslichen Sulfat versetzt. Die Abscheidung eines weissen, feinkörnigen Niederschlags ist ein sicheres Kennzeichen dafür, dass die Lösung und damit auch der Niederschlag Bleichlorid enthält. Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema:

$$PbCl_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2\,HCl.$$

Welche Folgerung muss aus dieser Thatsache mit Bezug auf die Löslichkeit des Bleisulfats im Vergleich zu der des Bleichlorids abgeleitet werden?

Es sei schon hier auf die bemerkenswerte Thatsache hingewiesen, dass an Stelle von Schwefelsäure die Lösung irgend eines löslichen Sulfats, z. B. Natrium- oder Ammoniumsulfat, angewendet werden kann. Diese Thatsache, von der man sich durch Versuche gegebenenfalls überzeuge, soll bald benutzt werden, um daraus wichtige Folgerungen abzuleiten.

Nach Entfernung des Bleichlorids aus dem Niederschlag wird letzterer mit verdünntem Ammoniak übergossen, wobei man zweckmässig so verfährt, dass man die durchgelaufene Probe mehrere Male aufgiesst. Dies hat den Vorteil, dass das Silberchlorid, welches in Ammoniak löslich ist, in einem möglichst kleinen Volum gelöst wird, und daher die Reaktionen, die mit dieser Lösung zur Prüfung auf Silberchlorid gemacht werden, deutlicher in die Erscheinung treten. Mit dieser zunächst auf die Trennung der beiden Chloride gerichteten Operation kann gleichzeitig Merkurochlorid gekennzeichnet werden, da dieses beim Übergiessen mit Ammoniak in eine schwarz gefärbte Verbindung, die noch später (**17**) erwähnt werden wird, übergeht.

Die ammoniakalische Lösung, welche Chlorsilber enthalten kann, wird auf dieses geprüft, indem das Ammoniak, welches mit Silberchlorid die leicht lösliche Verbindung $Ag(NH_3)_2Cl$ bildet, entfernt wird. Dieser Zweck kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Man kann das Ammoniak, welches leicht flüchtig ist, d. h. leicht in den Dampfzustand übergeht, durch Erwärmen vertreiben, wobei das etwa gelöste Silberchlorid ausfällt. Ein anderes, bequemeres Mittel beruht auf der Thatsache, dass Ammoniak in gleich zu erörternder Weise durch Säuren chemisch verändert wird. Giebt man daher zu der ammoniakalischen Lösung eine Säure, z. B. Salz-, Salpeter- oder Essigsäure, so erkennt man an der gegebenenfalls eintretenden Abscheidung, welche Silberchlorid ist, dass Silber einer der metallischen Bestandteile der ursprünglichen Lösung ist. Die Reaktion, die von einer deutlich wahrnehmbaren Wärmeentwickelung begleitet ist, wird gewöhnlich durch das Schema:

$$Ag(NH_3)_2Cl + 2\,HA = AgCl + 2\,NH_4A$$

beschrieben. HA ist die Bezeichnung für eine einbasische Säure, um anzudeuten, dass die Natur des Bestandteils $A(Cl, NO_3, Br)$ willkürlich ist.

**8. Das Verhalten der Säuren, Basen und Salze.** Die übereinstimmende Wechselwirkung verschiedener Säuren mit Silberammoniakchlorid ist keineswegs die einzige Eigenschaft, in Bezug auf welche die Säuren nur quantitative Unterschiede zeigen. Ihren wässerigen Lösungen ist saurer Geschmack eigentümlich, wonach sie benannt werden. Andere übereinstimmende Eigenschaften sind z. B. die Rotfärbung von blauem Lackmuspapier, die Auflösung von Magnesium, Zink und anderen Metallen unter Gasentwickelung u. s. w.

Andererseits werden gewisse Stoffe, deren Lösungen seifenartig schmecken, rotes Lackmuspapier blau färben und mit Säuren Salze[1]) bilden, mit dem Gattungsnamen der Basen bezeichnet.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass diese Übereinstimmung der Eigenschaften auf die Lösungen der Säuren oder Basen genannter Stoffe beschränkt ist, wie sich z. B. an ganz trockenem Chlorwasserstoff, resp. wasserfreier Schwefelsäure zeigen lässt. Diese Thatsache hat im Verein mit zahlreichen anderen z. B. auch der übereinstimmenden Wirksamkeit von verdünnter Schwefelsäure und Sulfaten (7) zu einer Auffassung geführt, die die mannigfaltigen Verhältnisse leicht übersehen lässt.

Diese Übereinstimmung der Eigenschaften kommt nicht den

[1]) Salze sind Stoffe, deren Lösungen neutral reagieren, d. h. weder rotes, noch blaues Lackmuspapier verändern; vergl. Abschnitt 71 u. 129.

Säuren, resp. Basen als solchen zu, sondern sie ist als Ergebnis von Veränderungen anzusehen, die die genannten (festen, flüssigen oder gasförmigen) Stoffe beim Lösen in Wasser erfahren, und durch die für jede Klasse von Stoffen mit übereinstimmenden Eigenschaften gleiche Produkte entstehen. Folgendes Beispiel wird dies erläutern. Die Lösungen verschiedener Bleisalze, z. B. von Bleiacetat oder Bleinitrat, zeigen gegen Salz- oder Schwefelsäure keinen qualitativ erkennbaren Unterschied. Die Veränderung dieser Salze beim Lösen, die als Ursache der Übereinstimmung anzusehen ist, besteht in folgenden Vorgängen:

$$Pb(NO_3)_2 = Pb + 2\,NO_3, \tag{1}$$

$$\text{resp. } Pb(C_2H_3O_2)_2 = Pb + 2\,C_2H_3O_2. \tag{2}$$

Als **gleiches** Produkt tritt hierbei Pb auf. Die Veränderung von Salz-, resp. Salpetersäure wird durch die Schemata:

$$HCl = H + Cl, \qquad HNO_3 = H + NO_3 \tag{3}$$

(gleiches Produkt: H) und die Veränderung von Kali-, resp. Natronlauge durch die Schemata:

$$KOH = K + OH, \qquad NaOH = Na + OH \tag{4}$$

(gleiches Produkt: OH) ausgedrückt.

Diese Ausdrucksweise der Verhältnisse steht jedoch ganz offenbar mit der Erfahrung in Widerspruch, denn eine Lösung von Bleinitrat oder -acetat enthält kein metallisches Blei, das bekanntlich in Wasser praktisch unlöslich ist, und eine Säure, beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure, entwickelt beim Verdünnen mit Wasser keinen Wasserstoff, der gasförmig entweichen müsste. Dieser Widerspruch kann jedoch leicht behoben, und durch geeignete Schreibweise kann das Wesentliche der Vorgänge beim Auflösen zum Ausdruck gebracht werden. So ist das für alle Bleisalze gleiche Veränderungsprodukt kein metallisches Blei, aber es steht zu diesem in der Beziehung gegenseitiger Verwandelbarkeit. Der Unterschied besteht in einem verschiedenen Gehalt an Energie, etwa ebenso wie sich Eis und Wasser durch verschiedenen Energieinhalt unterscheiden und doch im Verhältnis der Verwandelbarkeit (womit Änderung des Energieinhalts stattfindet) stehen. Ebensowenig ist das gemeinsame Veränderungsprodukt der Säuren mit gasförmigem Wasserstoff identisch. Dagegen kann es aus Wasserstoff entstehen und in diesen verwandelt werden. Derartige Beziehungen sind in der Chemie überaus häufig und werden mit dem Namen der Isomérie bezeichnet. (G. L. 204.)

Zur Kennzeichnung des Unterschieds wie auch der Wechselbeziehungen ist eine besondere Bezeichnung in Gebrauch. Das mit

Wasserstoff isomere Umwandlungsprodukt der Säuren wird Wasserstoffion, das mit Blei isomere Umwandlungsprodukt der Bleisalze Bleiion genannt. Zur sinnfälligen Unterscheidung der Ionen, die mit Metallen oder metallähnlichen Radikalen isomer sind, werden die entsprechenden Symbole je nach ihrer Wertigkeit (G. L. 380) mit einem oder mehreren Punkten versehen. Die Ionen, die mit Nichtmetallen oder nichtmetallischen Radikalen isomer sind, werden mit den entsprechenden, mit einem, resp. mehreren Strichen versehenen Symbolen gekennzeichnet.

Die oben angegebenen Schemata sind dementsprechend zu verändern:

$$Pb(NO_3)_2 = Pb^{\cdot\cdot} + 2\,NO_3' \qquad (1b)$$

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 = Pb^{\cdot\cdot} + 2\,C_2H_3O_2' \qquad (2b)$$

$$HCl = H^{\cdot} + Cl', \qquad HNO_3 = H^{\cdot} + NO_3' \qquad (3b)^{1)}$$

$$KOH = K^{\cdot} + OH', \qquad NaOH = Na^{\cdot} + OH'. \qquad (4b)$$

Auf dieser Grundlage erhält der Begriff der Säuren eine exaktere Definition. Denn da die Eigenschaften der Säuren dem Wasserstoffion zugeschrieben werden, gehört zur Bethätigung eines Stoffs als Säure die Eigenschaft, beim Lösen Wasserstoffion zu bilden. Solche Wasserstoffverbindungen, die kein Wasserstoffion bilden, sind dementsprechend auch keine Säuren.

In ähnlicher Weise sind die basischen Eigenschaften der Basen genannten Stoffe dem Ion OH', welches Hydroxylion genannt wird, eigentümlich, und die Definition von Basen ist die, dass sie Stoffe sind, deren Lösungen Hydroxylion enthalten.

Bei eingehender Betrachtung der in den Gleichungen 3b ausgedrückten Vorgänge gelangt man zu dem Ergebnis, dass die qualitativen Unterschiede der Eigenschaften verschiedener Säuren mit der Verschiedenheit der Eigenschaften der Ionen Cl', resp. $NO_3'$ zusammenhängen, wie die übereinstimmenden Eigenschaften dem Wasserstoffion zukommen. Entsprechende Ergebnisse ergeben sich aus der Betrachtung der Gleichungen 1b und 2b, resp. 4b für die Lösungen von Bleisalzen, resp. Basen.

Die Eigenschaften der Lösungen der Basen, Säuren und Salze setzen sich also aus denen der Ionen dieser Stoffe zusammen.

## 9. Zusammenhang der chemischen Erscheinungen mit

1) Wasserstoff hat zwar nicht in physikalischer, aber in chemischer Beziehung metallähnlichen Charakter.

**physikalischen. Theorie von Arrhenius. Bestandteile.** Zu diesen (8) Ergebnissen ist man nicht auf dem angedeuteten Wege von den chemischen Erscheinungen ausgehend, sondern durch ganz andere Beobachtungen gelangt, die dem Zweck des Buches entsprechend nur angedeutet werden können. Die Lösungen der verschiedenen Stoffe zeigen nach ihrem Verhalten beim Durchleiten eines elektrischen Stromes einen wesentlichen Unterschied, der zur Klassifikation der Stoffe benutzt wird. Die Lösungen der einen sind Leiter für den elektrischen Strom, die anderen nicht, richtiger gesagt unverhältnismässig weniger. Die ersteren zeigen aber auch die erwähnte Eigentümlichkeit, dass sich die Eigenschaften ihrer Lösungen aus denen der Ionen zusammensetzen, die Nichtleiter zeigen diese Eigentümlichkeit nicht.

Dem Verhalten gegen den elektrischen Strom entsprechend hat man die Nichtelektrolyte von den Elektrolyten oder Salzen, welche Leiter für den elektrischen Strom sind, unterschieden. Zu den Salzen gehören daher die Salze im engeren Sinne (nach dem Verhalten ihrer Lösungen gegen Lackmuspapier (8)), Säuren und Basen. Demgemäss kann man Säuren, resp. Basen als Salze definieren, deren Lösungen Wasserstoff-, resp. Hydroxylion enthalten.

Die oben behandelten Erscheinungen beim Auflösen von Salzen werden mit dem Namen „Dissociation" bezeichnet, um damit anzudeuten, dass aus einem Stoffe mehrere Produkte entstehen. Speziell nach den Versuchen über das Verhalten gegen den elektrischen Strom werden die daraus abgeleiteten Folgerungen unter der Theorie der elektrolytischen Dissociation (Arrhenius 1887) (G. L. 202) zusammengefasst. Im Lichte dieser Theorie sind die Ionen mit elektrischen Ladungen behaftet, und zwar die einen mit positiven, die anderen mit negativen. Die ersteren, auch Kationen genannt, bewegen sich, wenn durch die Lösung ein elektrischer Strom geleitet wird, in der Richtung des positiven Stromes, die negativen Ionen oder Anionen im entgegengesetzten Sinne. Die Kationen sind mit Metallen, resp. metallähnlichen Radikalen isomer und werden durch Punkte, z. B. $H^{\cdot}$, von den mit Strichen versehenen Anionen, z. B. $Cl'$, unterschieden.

Es ist wohl zu beachten, dass nach der Dissociationstheorie die Ionen unabhängig von dem Durchleiten eines Stromes bestehen, nur wird ihre Existenz mit der Eigenschaft der Leitfähigkeit für den elektrischen Strom in Zusammenhang gebracht. Die Annahme der Entstehung von elektrischen Ladungen beim Lösen eines Salzes in Wasser, die aus gleich zu erwähnenden Gründen nicht nachweisbar sind, verstösst keineswegs gegen das Gesetz von der Erhal-

tung der Energie (G. L. 33); es ist ganz wohl möglich, dass auf Kosten der Energieunterschiede, die zwischen den Ionen und den Stoffen, aus denen sie entstehen, vorhanden sind, elektrische Energie entsteht.

Dass die Lösungen der Salze keine positiven, resp. negativen Ladungen erkennen lassen, rührt daher, dass bei einem derartigen chemischen Vorgange stets eine gleiche Zahl positiver wie negativer Ionen entsteht oder verschwindet. Dieses Gesetz wird bei der Erörterung von chemischen Vorgängen, bei denen Ionen beteiligt sind, häufig benutzt werden. Es ist ferner für die Formulierung der Dissociationsgleichungen der verschiedenen Stoffe nützlich, wie folgende Beispiele zeigen:

$$K_2SO_4 = 2\,K^{\cdot} + SO_4''$$
$$FeCl_3 = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Cl',$$

wenn nur bekannt ist, wieviel Ladungen das eine oder das andere Ion trägt.

An dieser Stelle soll auch die oben (1) aufgeworfene Frage, weshalb die Zusammensetzung eines Gegenstands nach den metallischen, resp. nichtmetallischen Bestandteilen angegeben wird, begründet werden. Die Antwort besteht darin, dass die Ergebnisse aus chemischen Vorgängen abgeleitet werden, die den Ionen eigentümlich sind. Deshalb ist es zweckmässig, die Bestandteile nach der Zusammensetzung der Ionen zu definieren, obwohl diese nicht unmittelbar räumlich wahrnehmbar sind, sondern nur paarweise zu Salzen, die in den festen Zustand übergeführt werden können, zusammentreten.

Auf diese hier dargelegten Verhältnisse werden sich die folgenden Anwendungen der Dissociationstheorie gründen, die immer gemacht werden sollen, wo die Thatsachen durch dieselbe leichter verständlich werden und in einen engeren Zusammenhang untereinander gebracht werden.

**10. Reaktionen der Ionen der ersten Gruppe:** $Ag^{\cdot}, Pb^{\cdot\cdot}, Hg^{\cdot}$. Obwohl die in Abschnitt (7) beschriebenen Operationen zur Kennzeichnung dieser Ionen hinreichend sind, werden die wichtigsten weiteren Eigenschaften der Ionen wie der festen Salze des entsprechenden Metalls, soweit sie für die Analyse von Bedeutung sind, im folgenden erwähnt werden. Um einen Massstab für die Deutlichkeit der Reaktionen zu bekommen, ist es zweckmässig, sich Lösungen von geeigneter Konzentration herzustellen. Dies geschieht durch Auflösen der auf einer Tarierwage abgewogenen Salzmenge in dem entsprechenden Volum Wasser, das für diese Zwecke mit einem graduierten Masscylinder abgemessen wird.

**11. Silberion.** Man stelle sich eine Lösung von Silbernitrat

($AgNO_3$) her, die $^1/_{10}$ Verbindungsgewicht (zu dessen Berechnung dient die am Anfange angegebene Tabelle der Verbindungsgewichte) im Liter, resp. $^1/_{100}$ in 100 ccm Wasser enthält. Zu den einzelnen Reaktionen werden 2—3 ccm der Lösung benutzt. Die Lösung giebt mit:

Kali- oder Natronlauge einen weissen, rasch dunkel (braun bis schwarz) werdenden Niederschlag von Silberoxyd ($Ag_2O$). Die Farbenänderung rührt von dem Übergang des zunächst entstehenden Hydroxyds in Oxyd her. Die Vorgänge werden durch die Schemata:

$$Ag^{\cdot} + NO_3' + OH' + K^{\cdot} = AgOH + K^{\cdot} + NO_3'$$
$$2\,AgOH = Ag_2O + H_2O$$

zum Ausdruck gebracht.

Ammoniak[1]) zeigt bei tropfenweisem Zusatz dieselbe Erscheinung, doch verschwindet bei Vermehrung der zugegebenen Menge Ammoniak der Niederschlag, wie auch die durch Kalilauge erhaltene Fällung in Ammoniak löslich ist.

Die Löslichkeit des Silberoxyds in Ammoniak beruht, ähnlich der des Silberchlorids, darauf, dass sich ein Kation bildet, welches ausser Silber zwei Verbindungsgewichte $NH_3$ und $Ag(NH_3)^{\cdot}_2$ enthält, und dessen Verbindungen leichter löslich sind. Die Lösung des Silberoxyds in Ammoniak enthält die Verbindungen: $Ag(NH_3)_2 \cdot OH$, resp. $Ag_2(NH_3)_4 \cdot O$.

Mit einer Lösung von Alkali- (Kalium- oder Natrium-)karbonat giebt Silberion einen gelblichweissen Niederschlag von Silberkarbonat:

$$2\,Ag^{\cdot} + 2\,NO_3' + CO_3'' + 2\,K^{\cdot} = Ag_2CO_3 + 2\,K^{\cdot} + 2\,NO_3',$$

der sich beim Erwärmen des Reagensrohres schwärzt, indem das Silberkarbonat in $Ag_2O$ und $CO_2$, welches gasförmig entweicht, zerfällt.

Kaliumchlorid bewirkt ebenso, wie Salzsäure, eine Fällung von Silberchlorid, das ausser der Löslichkeit in Ammoniak die zu photographischen Zwecken vielbenutzte Eigenschaft zeigt, dass es im Lichte dunkel[2]) (violett) wird.

Kaliumbromid und -jodid bewirken die Abscheidung der

---

[1]) Die Formel von Ammoniak, dessen Zusammensetzung $NH_3$ entspricht, lässt nicht erkennen, dass die Lösung von Ammoniak Hydroxylion enthält, was aber der Fall sein muss, da die Lösung die typischen Reaktionen der Basen zeigt. Die Erklärung besteht darin, dass sich die durch die Formel ausgedrückte Zusammensetzung auf gasförmiges Ammoniak bezieht. Dieses geht beim Lösen in Wasser teilweise in $NH_4 \cdot OH$ ($NH_3 + H_2O = NH_4OH$) über, welches seinerseits nach dem Schema: $NH_4OH = NH_4^{\cdot} + OH'$ die Ionen $NH_4^{\cdot}$ und $OH'$ bilden kann.

[2]) Die durch Licht hervorgerufene Farbenveränderung beruht auf der Bildung von Verbindungen, die weniger Chlor enthalten $Ag_2Cl$, resp. $Ag_4Cl_3$ und durch Einwirkung von Chlor wieder in gewöhnliches Chlorid übergeführt werden können (G. L. 686).

entsprechenden Brom- und Jodverbindung des Silbers, von denen die letztere gelb gefärbt ist. Das Silberbromid ist in Ammoniak erheblich weniger löslich als das Chlorid, und das Jodid ist darin praktisch unlöslich.

Man kann sich davon leicht überzeugen, indem man die drei Verbindungen des Silbers herstellt, mit Ammoniak übergiesst, eventuell von dem ungelöst bleibenden Rückstand abfiltriert und die Filtrate ansäuert. Die hierbei erkennbaren Unterschiede in Bezug auf die Menge der Niederschläge hängen mit der verschiedenen Löslichkeit der Verbindungen in Ammoniak zusammen.

Gegenüber Cyanion zeigt Silberion ein Verhalten, das ein besonderes Eingehen auf diesen Fall erfordert. Bei tropfenweisem Zusatz einer Lösung von Kaliumcyanid zu Silbernitratlösung tritt zunächst Fällung von Silbercyanid ein, dessen Menge sich bis zu einer gewissen Grenze des Zusatzes von Cyanid vermehrt und dann abnimmt, resp. ganz verschwindet. Dies tritt dann ein, wenn auf ein Verbindungsgewicht $AgNO_3$ zwei Verbindungsgewichte KCN kommen.

**12. Löslichkeit des Silbercyanids in Kaliumcyanid.** Die soeben beschriebenen Erscheinungen stehen damit in Zusammenhang, dass die Bildung eines Niederschlags nicht die einzige Art ist, auf welche Ionen aus einer Lösung bei Zusatz eines anderen Stoffs verschwinden können. So beruht die Löslichkeit des Silbercyanids in Cyankalium darauf, dass Silberion mit Cyanion einen Komplex bildet, der in der Volumeinheit noch erheblich weniger Silberion enthält, als eine an Silbercyanid gesättigte Lösung, obwohl erstere reicher an Silber ist. Cyansilber ist zwar sehr schwer löslich, aber keineswegs vollkommen unlöslich, so dass Wasser, welches mit Cyansilber in Berührung steht, kein Silberion enthielte. Durch Zusatz von Kaliumcyanid zu der an Silbercyanid gesättigten Lösung nimmt diese den Charakter einer in Bezug auf Silbercyanid untersättigten Lösung an, womit nach 6 die Bedingungen für die Auflösung desselben gegeben sind. Um durch die Reaktionsgleichung anzudeuten, dass festes Silbercyanid durch Cyanion in Lösung gebracht wird, ist es zweckmässig, den Vorgang in der folgenden Weise zu formulieren:

$$[AgCN] + K^{\cdot} + CN' = Ag(CN)_2' + K^{\cdot}, \quad (1)$$

wobei die Hervorhebung des festen Zustands durch eckige Klammern[1]) geschieht. Das cyanhaltige Ion $Ag(CN)_2'$ hat wesentlich andere Eigenschaften, wie sich daraus ergiebt, dass eine Lösung, die dieses Ion enthält, mit den oben genannten Stoffen, z. B. auch mit Kaliumjodid keine Reaktionen auf Silberion giebt. Dass die Lösung dieses Ions aber dennoch Silberion infolge der Reaktion:

$$Ag(CN)_2' = Ag^{\cdot} + 2\,CN', \quad (2)$$

wenn auch in äusserst geringer Menge, enthält, folgt daraus, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff (19), welches ein sehr empfindliches Reagens auf Silberion ist, eine Abscheidung von schwarzem Silbersulfid erfolgt.

**13. Komplexe Ionen.** Derartige Ionen, wie $Ag(CN)_2'$, führen die Bezeichnung komplexer Ionen. Die Bezeichnung komplex deutet an, dass die Lösungen derartiger Ionen die Eigenschaften der Ionen, resp. Stoffe, aus denen

---

[1]) Diese Bezeichnung ist für thermochemische Zwecke schon in Gebrauch: Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie III. Aufl. S. 254.

sie entstehen, und nach denen sie benannt werden, in sehr geschwächtem Grade besitzen. Die Bildung solcher Ionen ist ferner sehr häufig die Ursache für die Vergrösserung der Löslichkeit eines Stoffs durch einen anderen. So steht z. B. die Löslichkeit des Silberoxyds, Silberchlorids und -bromids in Ammoniak mit der Bildung eines Ions von der Zusammensetzung $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ in Zusammenhang. Dass Silberjodid (11) sich in Ammoniak praktisch nicht löst, ist ein Zeichen dafür, dass eine Lösung von Silberjodid ärmer an Silberion ist, als die Lösung eines Silberammoniaksalzes. Silberjodid giebt mit Ammoniak kein Silberammoniakion, hingegen giebt eine Lösung, z. B. von Chlorsilber in Ammoniak mit Kaliumjodid einen Niederschlag von Silberjodid. Vergleicht man nach dem Gesagten das Verhalten des Silberammoniak- und des Silbercyanions, so muss man schliessen, dass ersteres weniger „komplex" ist, d. h. verhältnissmässig noch mehr Silberion enthält, da es die Reaktionen des Silberions deutlicher zeigt.

Diese Eigenschaft, komplexe Ionen zu bilden, ist beim Silber besonders ausgeprägt, wie sich bei späteren Gelegenheiten noch zeigen wird.

**14. Bleiion.** Zur Ausführung der folgenden Reaktionen eignet sich eine Lösung, die im Liter $^1/_{20}$ Verbindungsgewicht Bleinitrat oder Bleiacetat enthält. Mit Alkalilauge giebt die Lösung eine weisse Fällung von Bleihydroxyd. Die durch das Schema:

$$\underbrace{Pb^{\cdot\cdot} + 2\,NO_3'} + \underbrace{2\,K^{\cdot} + 2\,OH'} = [Pb(OH)_2] + \underbrace{2\,K^{\cdot} + 2\,NO_3'} \quad (1)$$

ausgedrückte Schreibweise gestattet eine Abkürzung, von der in ähnlichen Fällen künftig Gebrauch gemacht wird. Diese beruht darauf, dass die auf beiden Seiten der Gleichung stehenden Ionen fortgelassen werden. Der Vorteil besteht in grösserer Übersichtlichkeit, indem sie, wie folgendes Beispiel zeigt:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = [Pb(OH)_2] \quad (2)$$

nur die wesentlichen Veränderungen zum Ausdruck bringt.

In einem Überschuss von Lauge löst sich das gefällte Hydroxyd wieder auf, wobei die Reaktion:

$$[Pb(OH)_2] + 2\,OH' = PbO_2'' + 2\,H_2O \quad (3)$$

stattfindet (vergl. dazu Abschnitt 42).

Ammoniak bewirkt auch Fällung von Bleihydroxyd, doch ist letzteres darin nicht in nennenswertem Betrag löslich.

Alkalikarbonate bewirken eine weisse Fällung, welche ein Gemisch von Karbonat und Hydroxyd ist.

Bleijodid wird als gelber Niederschlag durch Zusatz eines Jodids gefällt.

Das Jodid sowohl wie das Chlorid sind in den Lösungen der entsprechenden Alkalihalogenide wesentlich leichter löslich als in Wasser. Der Grund dafür ist die Bildung komplexer Ionen vom Charakter der beim Quecksilber (1. 33) zu erwähnenden. Die Zusammensetzung ist jedenfalls $PbJ_3'$, resp. $PbCl_3'$.

Mit Kaliumbichromat und Kaliumchromat giebt die Lösung

einen gelben Niederschlag von Bleichromat, der in Salpetersäure und Alkalilauge löslich ist.

Über Bleisulfat (7) ist noch zu erwähnen, dass es in Weinsäure bei Zusatz eines Überschusses von Ammoniak (bis die Lösung alkalische Reaktion zeigt) löslich ist. Beim Neutralisieren des letzteren tritt wieder Fällung ein.

Die Lösung beruht auf der Bildung eines komplexen Ions der Formel $PbC_4H_2O_6''$, welches jedoch nur in alkalischer Lösung beständig ist. Zur Herstellung der Alkalität benutzt man Ammoniak und nicht Alkalilauge, weil Bleisulfat in letzterer auch ohne die Gegenwart von Weinsäure löslich ist.

Bleisulfat ist in Lösungen, die Wasserstoffion enthalten, erheblich löslicher als in Wasser. Die Gründe dafür werden später (112) erwähnt werden.

Die hier genannten schwer löslichen Salze sind bis auf Bleichromat und -sulfid in Natriumthiosulfat löslich, was auf der Bildung eines komplexen Bleithiosulfations von noch unbestimmter Zusammensetzung beruht, das bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig ist, beim Erwärmen der Lösung unter Abscheidung von Bleisulfid langsam zerfällt.

Bleisulfid fällt als schwarzer Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Nitrats oder Acetats.

**15. Darstellung von Bleinitrat.** Das zu den Versuchen benötigte Bleinitrat kann man leicht herstellen, indem man dabei von der im Handel käuflichen Mennige, einem Oxyd des Bleis von der Zusammensetzung $Pb_3O_4$, ausgeht. 10—20 g dieses roten Pulvers werden mit verdünnter Salpetersäure in einer Porzellanschale erwärmt, bis die rote Farbe in braun übergegangen ist. Letztere Farbe ist dem Bleisuperoxyd eigentümlich, welches bei der Reaktion nach dem Schema:

$$[Pb_3O_4] + 4\,HNO_3 = 2\,Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O + [PbO_2] \qquad (1)$$

entsteht und praktisch ungelöst bleibt, während die Flüssigkeit das Nitrat und die unveränderte Säure enthält. Die Flüssigkeit wird abfiltriert und auf einem Wasserbade[1]) eingedampft. Der Rückstand ist Bleinitrat. Man stelle die Menge durch Wägung fest und vergleiche sie mit der der Formel entsprechenden. Die berechnete Menge des Nitrats muss zu der angewendeten Menge der Mennige im Verhältnisse der entsprechenden Verbindungsgewichte stehen.

Das Bleisuperoxyd geht beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure in Lösung, indem sich dabei Chlor entwickelt, das daran

[1]) Ein Wasserbad wird benutzt, wenn es darauf ankommt, die Erwärmung auf höhere Temperaturen als die des siedenden Wassers zu verhindern. Man kann als solches auch ein grösseres Becherglas verwenden. Auf den Rand des letzteren, welches zur Erzeugung des Dampfes dient, wird die Schale gesetzt.

erkenntlich ist, dass es an einem mit einer Lösung von Kaliumjodid befeuchteten Streifen von Filtrierpapier braunes Jod abscheidet (**144**). Die Chlorentwickelung erfolgt nach dem Schema:

$$PbO_2 + 4\,HCl = PbCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2, \qquad (2)$$

die Umsetzung zwischen Chlor und Kaliumjodid nach:

$$Cl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + J_2 \qquad (3)$$

oder mit Berücksichtigung des Umstands, dass die Umsetzung den gelösten, d. i. den ionisierten Teil des KJ betrifft:

$$Cl_2 + 2\,J' = 2\,Cl' + J_2. \qquad (4)$$

**16. Die Ionen des Quecksilbers.** Von diesem Metalle giebt es bekanntlich zwei Reihen von Salzen, in denen ein, resp. zwei Verbindungsgewichte eines einwertigen Nichtmetalls, resp. Radikals mit einem Verbindungsgewichte Quecksilber verbunden sind. Erstere werden Merkurosalze oder Quecksilberoxydulverbindungen genannt, die anderen Merkurisalze oder Quecksilberoxydverbindungen. Die Salze dieser beiden Stufen unterscheiden sich durch ihre Eigenschaften, und dementsprechend unterscheidet man auch die entsprechenden Ionen: Merkuro- und Merkuriion.

Diese Ionen stehen untereinander und zum metallischen Quecksilber im Verhältnisse der Isomerie (8); sie können ineinander und in metallisches Quecksilber verwandelt werden.

**17. Merkuroion.** Die Reaktionen werden mit einer Lösung angestellt, die $^1/_{10}$ Verbindungsgewicht $HgNO_3$ im Liter enthält. Beim Lösen verfahre man so, dass man das abgewogene Salz unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure zunächst in einer geringen Menge Wasser löst und dazu den Rest des abgemessenen Wassers giebt. Ohne Zusatz von Säure wird das Salz durch Wasser unter Gelbfärbung zersetzt. Der Grund ist ein ähnlicher, wie der Abschnitt (22) zu erwähnende.

Mit Alkalilauge giebt die Lösung eine schwarze Fällung von Merkurooxyd: $2\,Hg^{\cdot} + 2\,OH' = Hg_2O + H_2O.$ (1)

Im Lichte und bei höherer Temperatur zersetzt sich Merkurooxyd in Merkurioxyd und Quecksilber:

$$Hg_2O = HgO + Hg. \qquad (2)$$

Die in Abschnitt 7 schon erwähnte Reaktion mit Ammoniak findet nicht nur mit festem Merkurochlorid[1]) statt, sondern auch, wenn Ammoniak zu der Lösung gegeben wird, nach dem Schema:

$$2\,Hg^{\cdot} + 2\,NO'_3 + 2\,NH_3 = NH_4^{\cdot} + NO'_3 + [NH_2Hg_2NO_3]. \qquad (3)$$

[1]) Auf die Reaktion mit festem Merkurochlorid hat die Gegenwart von Wasser einen erheblichen Einfluss. Dies erkennt man, wenn man einmal eine

Merkurochlorid erfährt beim Belichten eine der Zersetzung des Merkurooxyds entsprechende Veränderung, indem es dabei in Merkurichlorid und Quecksilber übergeht:

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg. \quad (4)$$

Die Kenntnis dieses Umstands ist besonders für die Aufbewahrung zu medizinischen Zwecken wichtig, da dadurch das wegen seiner geringen Löslichkeit dem Organismus erheblich weniger schädliche Merkurochlorid die stark giftigen Eigenschaften des Merkurichlorids erlangt.

Mit Jodion giebt die Lösung eine Fällung von grünem Merkurojodid, das sich entsprechend in $HgJ_2$ und Hg zersetzt. In einem Überschusse von Alkalijodid löst sich HgJ unter Abscheidung von Quecksilber infolge dieser Reaktion auf (**33**).

Mit Alkalicyanid giebt die Lösung eine Abscheidung von Quecksilber, indem sich dabei gleichzeitig nach:

$$2\,Hg^{\cdot} + 2\,CN' = Hg(CN)_2 + Hg \quad (5)$$

wenig dissociiertes (**49**) Merkuricyanid bildet.

Die Reaktionen des Merkuriions und die Beziehungen zwischen diesem und dem Merkuroion werden weiter unten behandelt werden.

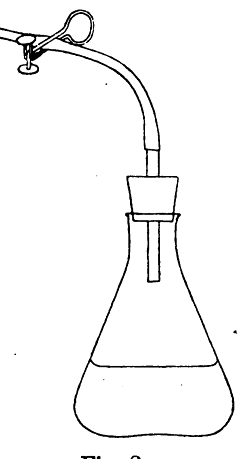
**18. Einige besondere Fälle zur ersten Gruppe.** Bisweilen tritt beim Prüfen der auf die Bestandteile der ersten Gruppe zu prüfenden Lösung mit Salzsäure Fällung ein, ohne dass es gelingt, ein Chlorid der drei Metalle darin festzustellen. Täuschungen in dieser Richtung kann man vermeiden, indem man versucht, ob sich der durch Salzsäure bewirkte Niederschlag in einem Überschusse von Säure löst. Gegebenenfalls ist die zur Lösung benötigte Menge Salzsäure zuzusetzen. Auf die Bestandteile, die diese Eigentümlichkeit zeigen, wird an geeigneter Stelle verwiesen (vergl. **37, 46** und den Abschnitt über die Aufschliessung von Cyaniden).

## II. Gruppe.

**19. Fällung mit Schwefelwasserstoff.** Das Filtrat von der ersten Gruppe, resp. die ursprüngliche Lösung wird (falls man in

trockene, das andere Mal eine mit Wasser eben angefeuchtete Probe in ein Becherglas hält, auf dessen Boden sich etwas konzentriertes Ammoniak befindet. Die befeuchtete Probe wird sogleich und viel intensiver schwarz als die andere. Diese Wirkung beruht, wie sich zeigen lässt, jedoch nicht darauf, dass entsprechend der Thatsache, dass die meisten Reaktionen rascher verlaufen, wenn die beteiligten Stoffe gelöst sind, Merkurochlorid in Wasser gelöst und, wie das Nitrat, durch das gelöste Ammoniak in die noch schwerer lösliche Verbindung $NH_2Hg_2.Cl$ übergeführt würde. An späterer Stelle wird hierauf Bezug genommen.

einer Probe die Abwesenheit der Ionen $Hg^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ festgestellt hat), sodann mit dem nächsten Gruppenreagens — Schwefelwasserstoff — geprüft. Dies ist ein Gas, das in der Regel aus Eisensulfid und Salzsäure hergestellt wird. Die wässerige Lösung — Schwefelwasserstoffwasser — giebt mit verschiedenen Kationen charakteristisch gefärbte Niederschläge, deren Farbe bestimmte Anhaltspunkte für die Bestandteile des gegebenen Gegenstands liefert. Wegen des unangenehmen Geruches und der Giftigkeit des Gases sind alle Operationen (am besten in besonderen Zimmern) so vorzunehmen, dass die Ausbreitung des Schwefelwasserstoffs in die Arbeitsräume möglichst vollständig vermieden wird.


Fig. 2.

Für die meisten Zwecke der Analyse verwendet man nicht das vorrätige Schwefelwasserstoffwasser[1]), sondern leitet in die Lösung Gas ein, das in besonderen Apparaten erzeugt wird, die eine ziemlich willkürliche Entnahme von Gas gestatten (G. L. 279). In der Regel befindet sich im Laboratorium ein grösserer Apparat mit einem Leitungssysteme, das eine Entnahme des Gases an verschiedenen Stellen zu gleicher Zeit ermöglicht. An ein für gewöhnlich verschlossenes Endstück dieser Leitung wird eine Glasröhre angesetzt, die, wie Fig. 2 zeigt, durch einen Stopfen geführt wird, der in den Hals des Gefässes, in dem sich die Flüssigkeit befindet, nur l o s e befestigt wird. Der Vorteil dieser Einrichtung besteht in der Einschränkung des in den Raum unbenutzt entweichenden Gases.

Die Flüssigkeit wird vor dem Einleiten des Gases mit Salzsäure schwach sauer gemacht und erhitzt. Das nächstliegende Kriterium für die Vollständigkeit der Fällung besteht in der Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, d. h. bis zu der Grenze, von welcher ab das Gas nicht weiter gelöst wird und unverändert entweicht. Die Sättigung erkennt man daran, dass bei kräftigem Schütteln der Flüssigkeit, wobei das Gefäss mit dem Daumen oder mit der Handfläche verschlossen wird, keine Druckverminderung mehr ein-

---

[1]) Dies geschieht meistens nur zur Anstellung eines **Vorversuchs**, ob überhaupt Kationen dieser Gruppe in der Lösung vorhanden sind.

tritt, die sich durch Ansaugen des Fingers geltend machen würde. Ist dies nicht mehr der Fall, dann wird das über der Flüssigkeit befindliche Gas nicht weiter gelöst, d. h. die Flüssigkeit ist gesättigt.

Nach erreichter Sättigung werden Niederschlag und Flüssigkeit getrennt. Das Filtrat wird nach Verdünnen mit Wasser oder nach Zusatz von etwas Ammoniak[1]) darauf hin geprüft, ob bei erneutem Einleiten eine weitere Abscheidung eintritt. Gegebenenfalls ist das Einleiten fortzusetzen, bis eine weitere Fällung unterbleibt. Das Filtrat wird nach (**51**) weiter verarbeitet.

Die auf dem Filter gesammelten Metallsulfide werden mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und nach Abschnitt **21**, resp. **24** weiter untersucht. Der Vorgang der Fällung wird durch das Schema:

$$M^{\cdot\cdot} + H_2S = [MS] + 2\,H^{\cdot} \qquad (1)$$

ausgedrückt. Die Formel besagt, dass das zweiwertige Metallion $M^{\cdot\cdot}$ mit Schwefelwasserstoff reagiert, indem sich das schwer lösliche und deshalb im festen Zustande ausfallende Sulfid MS bildet, während gleichzeitig Wasserstoffion entsteht. Diese letztere Thatsache ist für die später (**31**) zu besprechende Theorie dieses Vorgangs sehr beachtenswert.

**20. Die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Sulfide.** Die Metalle, deren Ionen mit $H_2S$ nach (1) **19** reagieren, sind: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn. Die Sulfide können die durch die Formeln: HgS, PbS, $Bi_2S_3$, CuS, CdS, $As_2S_3$, ($As_2S_5$), $Sb_2S_3$, $Sb_2S_5$, SnS und $SnS_2$ ausgedrückte Zusammensetzung haben. Dass für manche Elemente (As, Sb, Sn) zwei verschieden zusammengesetzte Verbindungen angeführt sind, ist der Ausdruck der Thatsache, dass die Ionen beider Wertigkeitsstufen mit $H_2S$ schwer lösliche Verbindungen geben. — Diese Sulfide zeigen ein wesentlich verschiedenes Verhalten zu Schwefelammonium (eine Flüssigkeit, die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniak erhalten wird), das darin besteht, dass die einen darin löslich, die anderen praktisch unlöslich sind. Die darin löslichen sind:

$As_2S_3$, $As_2S_5$, $Sb_2S_3$, $Sb_2S_5$, SnS, $SnS_2$,

die unlöslichen:

HgS, PbS, $Bi_2S_3$, CuS und CdS.

---

[1]) Dieser Zusatz hat mit der nötigen Vorsicht zu geschehen, da es darauf ankommt, dass die Lösung sauer bleibt. Sonst können Bestandteile, deren Fällung erst in der dritten und vierten Gruppe beabsichtigt ist, schon an dieser Stelle mit ausfallen.

**21. Trennung der in Ammoniumsulfid nicht löslichen Sulfide.** Es soll zunächst der Fall behandelt werden, in dem es sich um Trennung und Kennzeichnung der unlöslichen Sulfide handelt. Das praktische Verfahren ist kurz das, dass die Sulfide vom Filter mit Hilfe eines Löffels oder nach Herausnahme des Filters aus dem Trichter und Ausbreiten desselben auf einer ebenen Unterlage durch Bespritzen mit Wasser (Spritzflasche) in eine Porzellanschale gebracht und mit verdünnter Salpetersäure erwärmt werden. Dabei gehen alle mit Ausnahme des Quecksilbersulfids in Lösung, indem $H_2S$ entweicht, resp. indem dieser zum Teil auch zu Schwefel oder Schwefelsäure oxydiert wird. Dies bringen die folgenden Schemata zum Ausdrucke:

$$[MS] + 2\,HNO_3 = M(NO_3)_2 + H_2S \qquad (1)$$

$$3\,[MS] + 8\,HNO_3 = 3\,M(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 3\,S + 2\,NO \qquad (2)$$

$$3\,[MS] + 14\,HNO_3 = 3\,M(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 3\,H_2SO_4 + 8\,NO. \qquad (3)$$

Die Lösung der entstandenen Nitrate wird von dem gegebenenfalls (s. Abschnitt **33**) ungelöst bleibenden HgS abfiltriert. Das ausgewaschene Quecksilbersulfid wird durch Erwärmen mit einem Gemische von konzentrierter Salz- und Salpetersäure (dem Volum nach im Verhältnisse 3:1), welches Königswasser genannt wird, in Lösung gebracht[1]). Zur Kennzeichnung des gebildeten Merkurichlorids, das nach dem Schema:

$$3\,HgS + 6\,HCl + 2\,HNO_3 = 3\,HgCl_2 + 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S \qquad (4)$$

entsteht, wird zur filtrierten Lösung Zinn-(Stanno-)chloridlösung gegeben. Bei Gegenwart von Merkuriion entsteht eine weisse Fällung, die besonders bei einem Überschusse an Stannoion nach kurzer Zeit in eine graue übergeht. Diese Erscheinungen beruhen darauf, dass Stannoion und Merkuriion nicht nebeneinander bestehen können, vielmehr geht ersteres in die höhere Wertigkeitsstufe des Stanniions über, Merkuriion dagegen in Merkuroion, resp. metallisches Quecksilber. In Gleichungen ausgedrückt:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2\,Hg^{\cdot\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,Hg^{\cdot}, \qquad (5)$$

$$\text{resp. } Sn^{\cdot\cdot} + 2\,Hg^{\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,Hg. \qquad (6)$$

Die weisse Abscheidung ist eine Folge der Reaktion nach (5) und besteht aus Merkurochlorid. Bei genügendem Überschusse

[1]) Hierbei bleibt häufig nach (2) und (4) ein Rückstand von Schwefel, der, mit verschiedenen ungelöst gebliebenen Sulfiden verunreinigt, verschiedene Färbungen hat. Durch entsprechend länger fortgesetztes Erwärmen kann man sich dagegen schützen, das eine oder das andere Metallsulfid zu übersehen.

findet nach (6) die Umwandlung des Merkurochlorids in metallisches Quecksilber statt, das in sehr feiner Verteilung als graues Pulver ausfällt. Bisweilen beobachtet man direkt die graue Fällung. Dann erfolgt die Umwandlung nach (6) besonders rasch, so dass die Abscheidung von Merkurochlorid nach (5) sich der Wahrnehmung entzieht.

**22. Fortsetzung. Abscheidung von Blei- und Wismution.** Die Lösung der Nitrate, welche $Pb^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ enthalten kann, wird mit verdünnter Schwefelsäure auf $Pb^{\cdot\cdot}$ [1]) geprüft. Vorher ist jedoch der Überschuss von Salpetersäure zu entfernen, da sonst die Fällung von Bleisulfat unterbleibt oder weniger vollständig erfolgt. Zu dem Zwecke wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade vollständig oder wenigstens zum grössten Teile verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen. Ein hierbei unlöslicher weisser Rückstand wird abfiltriert und nach Auswaschen in der unten beschriebenen Weise (Lösen in HCl) auf $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ geprüft. Der durch $H_2SO_4$ in dem Filtrate bewirkte Niederschlag wird gegebenenfalls abfiltriert und das Filtrat davon oder die durch $H_2SO_4$ nicht sinnfällig veränderte Lösung mit Ammoniak geprüft. Bei Gegenwart von $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ entsteht eine weisse Fällung von Wismuthydroxyd:

$$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = [Bi(OH)_3]. \qquad (1)$$

Kupfer- und Kadmiumion werden zwar unter diesen Bedingungen (besonders bei Zusatz kleiner Mengen von Ammoniak) auch gefällt, doch wird der Niederschlag durch Überschuss von Ammoniak wieder gelöst. Ist Kupferion vorhanden, so nimmt die Lösung eine tiefblaue Farbe an, welche von der Bildung eines komplexen Kupferammoniakions (**40**) herrührt.

Die Kennzeichnung des Wismutions wird dadurch geführt, dass das abfiltrierte $Bi(OH)_3$ (nach Auswaschen) in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (die dazu zweckmässig erwärmt wird) gelöst, und die Lösung nach Entfernung des Überschusses der Säure durch Ammoniak[2]) mit einem grösseren Volum Wasser verdünnt wird. Falls

---

[1]) Die Fällung des Bleiions in der zweiten Gruppe hängt mit der beschränkten Ausfällbarkeit durch Chlorion zusammen, die besonders in die Erscheinung tritt, wenn mit Salzsäure bei etwas höherer Temperatur gefällt wurde.

[2]) Den Zusatz von Ammoniak bemisst man nach den Wirkungen, die die Lösung auf Lackmuspapier hat. Die weitere Prüfung gelingt um so sicherer, je vollständiger der Überschuss der Säure neutralisiert wird, d. h. bis blaues Lackmuspapier nicht oder nur schwach gerötet wird. Ein Überschuss von Ammoniak, so dass die Lösung alkalisch reagiert, ist jedoch wegen der oben (1) besprochenen Wirkung zu vermeiden, resp. wieder zu beseitigen.

die Lösung $Bi^{\cdots}$ enthält, tritt Abscheidung von basischem Wismutchlorid ein:

$$Bi^{\cdots} + Cl' + H_2O = [BiOCl] + 2\,H^{\cdot} \qquad (2)$$

Für **basische** Salze ist charakteristisch, dass sie nach ihrer Zusammensetzung beim Auflösen $OH'$ liefern können. Sie müssen demnach Hydroxyl enthalten. Beim Wismutoxychlorid ist das nicht unmittelbar ersichtlich, dagegen, wenn beachtet wird, dass BiOCl Wasser aufnehmen kann, nach: $BiOCl + H_2O = Bi(OH)_2Cl$.

Die Fälle, dass Salze durch Wasser zerlegt werden, sind sehr häufig. Aus diesem Grunde ist dafür ein besonderer Name, der der **Hydrolyse** (**71**), in Gebrauch.

Die Reaktion (2) ist geeignet, den Einfluss, den die Vermehrung der verschiedenen an der Reaktion beteiligten Stoffe auf den Zustand des Gebildes hat, zu verfolgen. Ist beispielsweise eine Lösung von Wismutchlorid mit Wasser verdünnt worden, so wird nach bestimmter Zeit Gleichgewicht in dem Gebilde bestehen, d. h. es wird sich ohne äussere Eingriffe nichts daran ändern. Man kann nun feststellen, welche Veränderung einerseits die Vermehrung des Wassers, andererseits ein Zusatz von Säure hat. Wenn von vornherein der Wasserzusatz nicht zu gross (d. h. wenn nicht alles Wismution als BiOCl gefällt) war, wird man beobachten können, dass durch Zusatz von Wasser die Menge des gefällten BiOCl vermehrt, durch Zusatz von Säure (ev. bis zum Verschwinden) vermindert wird. Diese Erscheinungen sind für das Verständnis der Theorie dieses Vorgangs sehr wichtig.

**23. Fortsetzung. Trennung von Kupfer- und Kadmiumion.** Die ammoniakalische Lösung wird, falls sie farblos ist — wodurch die Abwesenheit von Kupfer bewiesen ist, **schwach** angesäuert und mit $H^2S$ gesättigt. Falls Kadmiumion vorhanden ist, tritt eine **gelbe Fällung von Kadmiumsulfid** ein. Bei dieser Reaktion ist die Vermeidung eines Überschusses von Säure zu beachten.

Im Falle der Gegenwart von $Cu^{\cdot\cdot}$ wird zur Lösung **Kaliumcyanidlösung** gegeben, bis **Entfärbung eingetreten ist**, und dann wird in die Flüssigkeit $H_2S$ eingeleitet. Eine Fällung tritt unter diesen Bedingungen nur ein, wenn Kadmiumion vorhanden ist. Die Thatsache, dass unter diesen Verhältnissen Kupferion nicht mit $H_2S$ reagiert, steht mit der auffälligen Änderung der Farbe in Beziehung. Beide sind, da die übereinstimmende Farbe der Lösungen der Kupfersalze wie die chemischen Eigenschaften Eigentümlichkeiten des Kupferions sind, ein Kriterium dafür, dass die durch Kaliumcyanid entfärbte Lösung praktisch kein Kupferion enthält. Da das Kupfer nicht ver-

schwunden sein kann, so ist die Erklärung dafür in der Bildung eines komplexen Ions zu suchen, das erheblich komplexer (**13**) sein muss als das Kupferammoniakion. Der Übergang des letzteren in das komplexe Kupfercyanion[1]) wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,Cu(NH_3)_4{}^{\cdot\cdot} + 6\,CN' = 2\,Cu(CN)_2{}' + C_2N_2 + 8\,NH_3. \quad (1)$$

Die Entwickelung von Cyan ($C_2N_2$) steht damit in Zusammenhang, dass Kupricyanid, welches unter gewissen Bedingungen als Zwischenprodukt entsteht, nach der Gleichung:

$$2\,Cu(CN)_2 = 2\,CuCN + C_2N_2, \quad (2)$$

resp. das Kupricyanion $Cu(CN)_3{}'$ nach:

$$2\,Cu(CN)_3{}' = 2\,Cu(CN)_2{}' + C_2N_2 \quad (3)$$

freiwillig in Cyan und Kuprocyanion zerfällt.

**24. Prüfung auf Sulfide, die in Ammoniumsulfid löslich sind.** Es soll nun der verwickeltere Fall in Betracht gezogen werden, dass der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag auch Sulfide enthalten kann, welche in Ammoniumsulfid löslich sind (**20**). Die Frage, ob das eine oder das andere der Fall ist, wird auf folgende Weise geprüft. Eine Probe des Niederschlags wird im Reagensrohre mit Ammoniumsulfid (womit immer die Lösung gemeint ist) erwärmt. Löst sich der Niederschlag vollständig, so ist das ein Zeichen, dass nur lösliche Sulfide vorhanden sind, deren Trennung nach Abschnitt (**26**) durchzuführen ist. Wenn ein Rückstand bleibt, wird die darüber stehende Flüssigkeit abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht. Hierbei findet nun entweder eine milchige Abscheidung von Schwefel statt oder die Fällung eines der durch besondere Färbungen gekennzeichneten Sulfide in flockigem Zustande. Der letztere Umstand ist das kritische Kennzeichen für das Vorhandensein eines der fraglichen Sulfide.

Der Vorgang der Lösung des Sulfids in Ammoniumsulfid[2]), das neben anderen Ionen hauptsächlich das Ion $S''$ enthält, wird durch das Schema:

$$[As_2S_3] + 3\,S'' = 2\,AsS_3{}''' \quad (1)$$

und der der Abscheidung des Sulfids aus der Lösung, die das Ion $AsS_3{}'''$ enthält, durch Salz- oder Salpetersäure durch:

$$2\,AsS_3{}''' + 6\,H^{\cdot} = [As_2S_3] + 3\,H_2S \quad (2)$$

zum Ausdrucke gebracht.

[1]) Es ist beachtenswert, dass das komplexe Kupfercyanion Anion ist, trotzdem es einen metallischen Bestandteil enthält. Diese Fälle sind ziemlich häufig.

[2]) Vergl. auch Ostwald: Grundlagen der analytischen Chemie 3. Aufl. S. 165.

Die milchige Abscheidung von Schwefel rührt daher, dass das in den häufigsten Fällen benutzte Ammoniumsulfid Schwefel gelöst enthält, der zur Bildung von Ionen $S_n''$[1]) Anlass giebt (wo n eine ganze Zahl zwischen 2 und 7 ist). Das Ion $S_n''$ reagiert mit Wasserstoffion in der folgenden Weise:

$$S_n'' + 2H^{\cdot} = H_2S + (n-1)[S]. \quad (3)$$

Da der Schwefel unter diesen Verhältnissen im Zustande ganz feiner Verteilung ausfällt, sieht er weiss aus (G. L. 13).

**25. Trennung der in Ammoniumsulfid löslichen und nicht löslichen Sulfide.** (Vergl. auch **32**). Falls durch einen Vorversuch (**24**) festgestellt ist, dass ein Gemisch von löslichen und unlöslichen Sulfiden vorliegt, wird die im vorhergehenden Abschnitte beschriebene Operation der Trennung mit einer grösseren Menge des Niederschlags der Fällung mit Schwefelwasserstoff durchgeführt. Der dabei ungelöst bleibende Teil wird durch Filtrieren von der Lösung getrennt und nach Auswaschen nach (**21—23**) weiter untersucht.

Die Trennung des aus dem Ammoniumsulfid durch Säure gefällten Sulfidgemenges wird nach dem folgenden Abschnitte ausgeführt.

**26. Trennung der Sulfide der Arsengruppe.** Der ausgewaschene Sulfidniederschlag wird mit konzentrierter Salzsäure in einer Porzellanschale erwärmt. Dadurch werden die Sulfide des Antimons und Zinns gelöst, während Arsensulfid[2]) grösstenteils zurückbleibt. Auf Antimonion wird die Lösung geprüft, indem man einige Tropfen auf ein Platinblech bringt und in die Flüssigkeit etwas Zinn (zweckmässig etwas zusammengedrehte Zinnfolie) taucht, während man gleichzeitig dafür sorgt, dass sich die beiden Metalle berühren. Das Antimon wird durch Zinn aus der Lösung verdrängt (**34**), und es bildet sich gegebenenfalls auf dem Platin ein dunkler Überzug.

Zur Kennzeichnung der Ionen des Zinns werden in die salzsaure Lösung[3]) einige Stücke von granuliertem Zink gebracht. Es

---

[1]) Ein äusseres Kennzeichen der Bildung von Ionen $S_n''$ ist der Übergang der Farbe des Ammoniumsulfids in gelb. Der Übergang der Ionen $S''$ in $S_n''$ erfolgt unter Beteiligung von Luftsauerstoff, was sich summarisch durch die Gleichung: $nS'' + (n-1)O = S_n'' + (n-1)O''$ beschreiben lässt. Näheres darüber G. L. S. 515 u. ff.

[2]) Arsensulfid ist entgegen den Angaben in fast allen Lehrbüchern in Salzsäure wie auch in Wasser gar nicht unwesentlich löslich (vergl. Abschnitt **42**). Der Umstand, der nach diesem Verfahren dennoch eine praktisch ausreichende Trennung bedingt, liegt vermutlich zum Teil in der Langsamkeit, mit der die Reaktion zwischen Arsensulfid und Salzsäure erfolgt.

[3]) Hierzu darf natürlich keinesfalls die Lösung benutzt werden, in die bei der Prüfung auf Antimonion Zinn gebracht wurde.

findet dann unter Auflösen von Zink Entwickelung von Wasserstoff und Fällung von Antimon und Zinn statt. In Formeln ausgedrückt, sind die Vorgänge:

$$Zn + 2\,H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2 \qquad (1)$$

$$Zn + Sn^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Sn. \qquad (2)$$

Da wesentlich der Vorgang (1) stattfindet, wenn die Lösung vom Lösen der Sulfide noch einen Überschuss an Säure enthält, ist es zweckmässig, um die beabsichtigte Reaktion (2) in den Vordergrund zu bringen, die Säure vorher zum grösseren Teile mit Alkalilauge zu neutralisieren. Das Zink wird so lange in der Lösung gelassen, bis es entweder auf der ganzen Oberfläche mit einem Metallschwamme bedeckt ist, der die weitere Auflösung hindert, oder bis keine Vermehrung der Metallfällung zu erkennen ist.

Die Abscheidung auf dem Zink wird auf einem Filter gesammelt und nach Abwaschen in verdünnter Salzsäure erwärmt. Die dabei erhaltene Lösung wird mit einer Lösung von Quecksilberchlorid auf $Sn^{\cdot\cdot}$ geprüft, die Erkennung des Stannoions (**47**) gründet sich auf die Abschnitt **21** erwähnten Vorgänge 5 und 6.

Um Arsen zu erkennen, wird der in Salzsäure nicht gelöste Niederschlag[1]) mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt. Arsensulfid wird dadurch zu Arsensäure oxydiert, die man daran erkennt, dass sie mit Ammoniak (bis zur alkalischen Reaktion!) und Magnesiumsulfat oder -chlorid eine Fällung von Magnesiumammoniumarseniat giebt. Man überzeuge sich besonders, dass der Niederschlag nicht verschwindet, wenn zu der Lösung einige ccm einer Ammonsalzlösung gegeben werden. (Vergl. Abschnitt **102**.)

**27. Umkehrbare Reaktionen.** Aus dem Reaktionsschema (**19**) für die Fällung der Ionen der zweiten Gruppe ergiebt sich das dort schon betonte und mit den wirklichen Verhältnissen übereinstimmende Ergebnis, dass bei diesem Vorgange Wasserstoffion entsteht. Andererseits werden die Sulfide durch Säuren (1. **21**) (und zwar speziell durch Salpetersäure) gelöst. Der letztere Vorgang ergiebt sich also bei entsprechender Formulierung unter Berücksichtigung, dass $HNO_3$ und $M(NO_3)_2$ beide das Ion $NO_3'$ bilden, das daher (**14**) fortgelassen werden kann, als eine Umkehrung des ersteren:

$$M^{\cdot\cdot} + H_2S \rightleftarrows [MS] + 2\,H^{\cdot}.$$

Der Umstand, dass der Vorgang von links nach rechts $\longrightarrow$ oder umgekehrt $\longleftarrow$ praktisch vollständig, d. h. bis zum Verbrauche der einen oder

[1]) Da der aus einer Ammoniumsulfidlösung durch Säuren gefällte Niederschlag zum Teil aus Schwefel besteht (**24**. 3), darf die unvollständige Löslichkeit des Niederschlags in Salzsäure nicht als ausreichendes Kriterium für die Anwesenheit von Arsen betrachtet werden. Vielmehr ist der direkte Nachweis stets zu führen.

anderen Stoffe stattfindet, ist an verschiedene Bedingungen geknüpft. Die Bedingung für den einen Fall ist, dass beständig Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, für den anderen, dass der gebildete Schwefelwasserstoff entweichen kann.

Vorgänge wie diese werden „umkehrbare" genannt, und die an der Reaktion beteiligten Stoffe werden durch das Symbol $\rightleftarrows$ verbunden, um dadurch anzudeuten, dass die Umsetzung in beiderlei Sinn stattfinden kann.

Die Fälle, dass eine Reaktion nur im einen oder anderen Sinne verläuft, dass also die Ausgangsstoffe praktisch (d. h. bis zur Grenze der Nachweisbarkeit) vollständig verschwinden und in andere Stoffe übergehen, bilden nur besondere Grenzfälle. Deshalb wird die Frage nach den Bedingungen, die den Sinn einer „umkehrbaren" Reaktion bestimmen, zunächst beantwortet werden müssen, um die in bestimmten Fällen entgegentretenden Verhältnisse beurteilen, resp. vorhersagen zu können.

**28. Fortsetzung.** Für die Antwort auf die Frage nach den Bedingungen, die den Sinn einer umkehrbaren Reaktion bestimmen, sei zunächst an das obige Beispiel angeknüpft. Es hatte sich dabei ergeben, dass durch beständiges Einleiten von $H_2S$, also durch Zufuhr eines Stoffs, der bei der Reaktion $\rightarrow$ verbraucht wird, die Umsetzung im Sinne des Verbrauchs dieses Stoffs vermehrt wird. Für die Umkehrung des Prozesses hat die beständige Vertreibung eines der dabei entstehenden Stoffe ($H_2S$) den bestimmenden Erfolg. Man ersieht also daraus, dass die Menge des gelösten Schwefelwasserstoffs den Sinn der Reaktion ganz wesentlich beeinflusst Doch muss gleich betont werden, dass es für die hier betrachteten Verhältnisse nicht auf die absoluten, sondern auf die relativen Mengen des Schwefelwasserstoffs, d. h. auf die Menge in der Volumeinheit der Flüssigkeit, die als Konzentration bezeichnet wird, ankommt.

Von dem Einflusse der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe kann man sich durch folgende Versuche überzeugen. Man messe mit Hilfe eines graduierten Messcylinders in mehrere Reagiercylinder gleiche Volume, etwa 10 ccm, einer Zinknitrat- oder -sulfatlösung (etwa 1,5 g auf 100 ccm der Lösung) und gebe zur einen Probe 2 ccm verdünnte Essigsäure, zur anderen 2 ccm verdünnte Salpetersäure und zur dritten, um die Konzentration des Zinksalzes und damit auch die des Zinkions übereinstimmend zu haben, 2 ccm Wasser[1]). Sättigt man diese drei Lösungen mit Schwefelwasserstoff, so beobachtet man in der säurefreien und in der mit Essigsäure bereiteten Lösung eine reichliche weisse Abscheidung von Zinksulfid, während in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung erst nach einigem Stehen eine (erheblich schwächere) Fällung eintritt. Von der unvollständigeren Fällung in der letzteren Probe kann man sich noch deutlicher überzeugen, wenn man den Niederschlag abfiltriert und in das Filtrat nach Zusatz von etwas Natriumacetat, durch das die Konzentration des Wasserstoffions vermindert (38) wird, Schwefelwasserstoff einleitet. Es tritt dann eine reichliche Fällung, ähnlich wie bei der Sättigung der beiden anderen Lösungen, mit Schwefelwasserstoff ein.

Die unterschiedliche Wirkung der Essigsäure und der Salpetersäure (49) rührt daher, dass eine Lösung von Essigsäure die spezifischen Säureeigenschaften nur so stark äussert, wie eine Lösung von Salpetersäure, die in Bezug auf den Gehalt (in Verbindungsgewichten) an Säure etwa 80 mal so schwach ist wie die

---

[1]) Allerdings ist das auf diesem Wege auch nur annäherungsweise zu erreichen.

Essigsäure. An Stelle der Essigsäure hätte man daher ebenso gut den achtzigsten Teil des Volums der Salpetersäure und $^{79}/_{80}$ Volumteile Wasser anwenden können, ohne eine erhebliche Veränderung der Erscheinung zu beobachten.

Leitet man ferner in das gleiche Volum einer an Zinknitrat gesättigten Lösung nach Zusatz von 2 ccm Salpetersäure Schwefelwasserstoff ein, so tritt in viel kürzerer Zeit eine erheblichere Abscheidung von Zinksulfid ein, als in dem anderen Falle, in welchem eine verdünntere Lösung von Zinknitrat angewendet wird. Mit Bezug auf diese Reaktion können wir also den allerdings nur durch qualitative (schätzende) Versuche gestützten Schluss ziehen, dass die Vermehrung der Konzentration eines bei der Reaktion verschwindenden Stoffs eine Vermehrung der Umsetzung zur Folge hat und umgekehrt. Die Vermehrung der Konzentration der entstehenden Stoffe bedingt dagegen eine Verminderung der Umsetzung.

Die obigen Erörterungen gelten in der gleichen Weise für die Fällung aller Kationen der zweiten Gruppe; das Zinkion ist als Beispiel zur Demonstration der Verhältnisse nur deshalb gewählt worden, weil die Erscheinungen aus Gründen, die erst später eingesehen werden können, auffälliger sind.

**29. Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage.**[1]) Die exakte Prüfung der Verhältnisse bei zahlreichen umkehrbaren Vorgängen hat zu einem Gesetze geführt, das mit dem angegebenen Namen bezeichnet wird. Das Gesetz besagt, dass für einen chemischen Vorgang von der allgemeinen Form:

$$A + B \rightleftarrows C + D, \qquad (1)$$

wo A, B, C und D die Symbole für die an der Reaktion beteiligten Stoffe sind, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, zwischen den Konzentrationen $C_A$, $C_B$, $C_C$ und $C_D$ die Beziehung besteht:

$$\frac{C_A \cdot C_B}{C_C \cdot C_D} = k. \qquad (2)$$

Diese Formel gilt für solche Fälle, bei denen die Einflüsse der Änderung der Temperatur und des äusseren Drucks ausser Betracht gelassen sind. k ist eine Grösse, deren Wert für jeden Vorgang charakteristisch ist. Die Gleichung sagt aus, dass, wenn in einem Gebilde von vier Stoffen Gleichgewicht eingetreten ist, das Produkt der Konzentrationen der Stoffe auf der einen Seite der Gleichung, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Stoffe der anderen Seite. einen konstanten Wert haben muss. Ein Gebilde, in dem dies nicht der Fall ist, ist daher nicht im Gleichgewichte, vielmehr werden sich nach (1) zwischen A, B, C und D freiwillig Veränderungen abspielen, bis das Gesetz erfüllt ist.

Es ergiebt sich somit, dass jeder Stoff das Gleichgewicht mit bestimmt, oder, etwas anders gesagt, dass die Konzentration jedes Stoffs eine Gleichgewichtsbedingung ist. Zur näheren Erläuterung soll beispielsweise angenommen werden, dass in einem Gebilde der obigen Art Gleichgewicht eingetreten sei, und dass dann etwas von A aufgelöst werden soll, so dass dessen Konzentration $C'_A$ wird, ohne dass eine Änderung des Gesamtvolums und damit von $C_B$, $C_C$, resp. $C_D$ stattfindet. Dadurch ist das Gleichgewicht gestört worden, wie sich daraus ergiebt, dass $C'_A \cdot C_B / C_C \cdot C_D > k$ ist. Die dadurch bedingte Veränderung in dem Gebilde

[1]) In dem Abschnitte über den Aufschluss von Sulfaten findet sich der Hinweis auf die Litteratur über die Ableitung dieses Gesetzes.

ist, dass ein Vorgang stattfindet, durch den $C'_A$ und $C_B$ kleiner, $C_C$ und $C_D$ grösser werden, d. h., dass die Reaktion (1) im Sinne $\rightarrow$ verläuft, da andere Möglichkeiten für die Erfüllung des Gleichgewichtsgesetzes, etwa die entsprechende Vergrösserung von $C_C$ oder $C_D$ durch Auflösen von C oder D ausgeschlossen sein sollen. Dieses hier exakter begründete Ergebnis stimmt mit der Regel überein, die im vorigen Abschnitte aus qualitativen Beobachtungen abgeleitet worden war.

Allgemeiner kann man das Ergebnis so ausdrücken, dass die Störung eines Gleichgewichts durch Vergrösserung oder Verkleinerung der Konzentration eines der Stoffe eine solche freiwillige Umsetzung zur Folge hat, dass die Konzentration des betreffenden Stoffs ab-, resp. zunimmt. (Vergl. auch G. L. 136.)

Das Massenwirkungsgesetz muss erweitert werden für einen Vorgang, bei welchem nicht, wie oben, nur je ein Verbindungsgewicht der Stoffe beteiligt ist, sondern wenn etwa $mA + nB \rightleftarrows pC + qD$ geben. Dann verlangt das Gesetz, dass:

$$C_A^m \cdot C_B^n = k. \quad C_C^p \cdot C_D^q \text{ ist.} \tag{3}$$

Zur Erleichterung des Verständnisses dafür, dass die Verbindungsgewichtsfaktoren m, n, p und q in dem Ausdrucke des Massenwirkungsgesetzes als Exponenten auftreten, soll hervorgehoben werden, dass auch in dem Ausdrucke (2) für den Vorgang (1) die Produkte, als deren Quotient sich k ergiebt, aus so viel Faktoren bestehen, als Verbindungsgewichte von verschwindenden, resp. entstehenden Stoffen beteiligt sind.

Der Ausdruck (2) für den Vorgang (1) hat eine so einfache Gestalt, weil m, n, p, und q = 1 sind.

**30. Einfluss fester Stoffe.** Ein besonderes Eingehen erfordert noch der Fall, dass einer der Stoffe im festen Zustande vorhanden ist. Im vorigen Abschnitte war gezeigt worden, dass das Gleichgewicht mit den Veränderungen der Konzentrationen jedes der verschwindenden wie mit denen der Konzentrationen der entstehenden Stoffe veränderlich ist. Nun bestehen für die Möglichkeit, die Konzentration eines Stoffs zu verändern, bestimmte Beschränkungen, insofern, als die Konzentrationen zwischen dem Werte Null und dem der Sättigungskonzentration der flüssigen Phase an dem betreffenden festen Stoffe sich bewegen können. Der Fall, dass die Konzentration eines der Stoffe den Wert Null hat, erledigt sich dadurch, dass dies bedeutet, dass der Stoff nicht vorhanden ist. Dieser Fall kann unmöglich einen Gleichgewichtszustand betreffen. Vielmehr ist dieser Umstand die Bedingung dafür, dass sich dieser Stoff aus den anderen bildet.

Im anderen Falle hat die Lösung in Bezug auf den fraglichen Stoff einen bestimmten Wert, da nach Abschnitt 6 bei Gegenwart der festen Formart, andere Konzentrationen als diejenige der gesättigten Lösung nicht bestehen können. Dadurch kann eine Vereinfachung der Formel 2 eintreten, die darin besteht, dass man diesen konstanten Wert mit der Konstanten k vereinigt und dafür eine andere Konstante setzt. In Worten ausgedrückt, heisst das, dass die Zahl der Veränderlichen, von deren Wert das Gleichgewicht abhängt, durch die Gegenwart eines festen Stoffs um eine vermindert wird. Für diesen wichtigen Fall werden sich alsbald Anwendungen ergeben.

Es erübrigt noch, hervorzuheben, dass die Mengen der Phasen auf das Gleichgewicht ohne Einfluss sind. (Vergl. G. L. 104 u. 105.)

**31. Theorie der Schwefelwasserstofffällung.** Die in den letzten Abschnitten gewonnenen Einsichten sollen nunmehr herangezogen werden, um die Abschnitt (19) angegebenen Massnahmen zur Erreichung einer möglichst vollständigen Ausfällung der Ionen der zweiten Gruppe durch Schwefelwasserstoff zu begründen.

Nach dem in Abschnitt (28) besprochenen Einflusse, den die Konzentration des Wasserstoffions auf die Umsetzung hat, ergiebt sich zunächst die Regel, die Lösung vor dem Einleiten nicht übermässig sauer zu machen. Der naheliegende Schritt, saure Lösungen durch Ammoniak zu neutralisieren, resp. alkalisch zu machen, erweist sich indessen nicht als gangbar, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, dass auch andere Ionen, deren Fällung an dieser Stelle nicht beabsichtigt ist, als Sulfide gefällt werden. Ferner ist ein geringer Zusatz von Säure aus anderen Gründen (77) ein direktes Erfordernis, weil viele Sulfide die Eigenschaft haben, aus neutraler Lösung in einem Zustande auszufallen, der die Trennung durch Filtrieren erschwert.

In dem Filtrate der Schwefelwasserstofffällung besteht, wenn die Einleitung bis zur Sättigung getrieben war, in Bezug auf die an der Reaktion beteiligten Stoffe: $M^{\cdot\cdot}$, $H_2S$[1]), MS, $H^{\cdot}$ Gleichgewicht. (Es ist hierbei die allerdings nie vollständig erfüllte Annahme gemacht, dass durch Berührung der Lösung mit der Luft kein Verlust an $H_2S$ entstanden sein soll.) Das nächstliegende Mittel zur Erzielung einer weiteren Umsetzung im Sinne vollständigerer Ausfällung würde in der Verminderung der Konzentration der Entstehungsprodukte: MS, resp. $H^{\cdot}$ bestehen. In der Praxis wird nur das letztere Mittel der teilweisen Neutralisation des Wasserstoffions (mit den oben (28) beschriebenen Bedingungen) benutzt.

Bequemer ist jedoch das Verfahren, das Filtrat mit Wasser zu verdünnen und von neuem mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Der Erfolg ergiebt sich durch folgende Überlegung. Nach der Gleichung 3 (29) besteht zwischen den gelösten Stoffen die Beziehung:

$$\frac{C_{M^{\cdot\cdot}} \cdot C_{H_2S}}{C_{MS} \cdot C^2_{H^{\cdot}}} = k$$

Nach dem Verdünnen auf das n-fache Volum ($n > 1$), wodurch $C_{M^{\cdot\cdot}}$, $C_{MS}$, $C_{H^{\cdot}}$ auf den n-ten Wert sinken, und nach Einleiten von $H_2S$ bis zur Sättigung, wodurch $C_{H_2S}$ den früheren Wert erlangt, ergiebt sich, dass der Quotient

$$\frac{\frac{C_{M^{\cdot\cdot}}}{n} \cdot C_{H_2S}}{\frac{C_{MS}}{n} \cdot \frac{C^2_{H^{\cdot}}}{n^2}} > k$$

[1]) Bei diesen Betrachtungen ist angenommen worden, dass Schwefelwasserstoff nicht dissociiert ist, um die summarischen Veränderungen zum Ausdrucke zu bringen, da auf diese Weise die Bildung von Wasserstoffion leichter verständlich wird. Streng genommen ist die Konzentration des durch Dissociation ($H_2S \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + S''$) entstehenden $S''$-Ions von ganz wesentlichem Einflusse. Doch wird erst an späterer Stelle hiervon die Rede sein.

ist. Die notwendig eintretende Veränderung in dem Gebilde besteht in der Vergrösserung von $\frac{C_{MS}}{n}$ und $\frac{C_{H^\cdot}}{n}$ auf Kosten einer Verkleinerung von $\frac{C_{M^{\cdot\cdot}}}{n}$. $C_{H_2S}$ verändert sich nicht, da während der Fällung Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Das bedeutet aber, dass die Ausfällung auf diesem Wege vollkommener erreicht wird.

**32. Anwendung von Alkalisulfid für Ammoniumsulfid zur Trennung der 2. Gruppe.** Es erweist sich vielfach als zweckmässig, zur Trennung der Sulfide nach Abschnitt **26** an Stelle von Ammoniumsulfid Kalium- oder Natriumsulfid anzuwenden, das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Alkalilauge hergestellt wird. Diese Lösung erfüllt den gleichen Zweck wie die Ammoniumsulfidlösung und schliesst Täuschungen aus, die dadurch eintreten können, dass Kupfersulfid in Ammoniumsulfid etwas löslich ist.

Wenn der Niederschlag der zweiten Gruppe Quecksilbersulfid enthält, wird die Trennung jedoch mit Ammoniumsulfid ausgeführt.

Die Reaktion zwischen Alkalilauge und Schwefelwasserstoff, wobei $S''$-Ion entsteht, wird durch das Schema:

$$2OH' + H_2S = 2H_2O + S''$$

zum Ausdrucke gebracht.

### Reaktionen der Ionen der zweiten Gruppe.

**33. Merkuriion.** Zu den Versuchen wird eine Lösung verwendet, die $^1/_{20}$ Verbindungsgewicht Merkurinitrat in einem Liter Wasser, das mit etwas Salpetersäure angesäuert wird, enthält. Das Nitrat kann man leicht durch Auflösen von etwas Quecksilberoxyd in Salpetersäure und Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade gewinnen (vgl. **36**). An Stelle des Nitrats kann auch das Chlorid, welches die Bezeichnung Sublimat führt, benutzt werden, doch treten dann einzelne Besonderheiten ein, die bald erwähnt werden sollen.

Die Lösung des Merkuriions giebt mit Alkalilauge einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd: $Hg^{\cdot\cdot} + 2OH' = [HgO] + H_2O$. Wenn Merkuriion im Verhältnisse zu $OH'$ im Überschusse ist, werden zunächst basische (**22**) Salze gefällt. Die übliche Auffassung der Beziehungen zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd als solche zwischen verschiedenen Modifikationen desselben Stoffs — etwa den verschiedenen Formen des Schwefels (G. L. 261) entsprechend — hat sich als irrtümlich herausgestellt. Die Verschiedenheiten bestehen vielmehr nur in dem verschiedenen Betrage der Verteilung. Das gelbe Oxyd stellt einen feiner verteilten Zustand dar.

Mit Ammoniak giebt Merkuriion eine weisse Fällung, die in

der Arzneikunde „weisser Präzipitat“ genannt wird. Die Zusammensetzung ist verschieden, wenn von Merkurinitrat oder -chlorid ausgegangen wird, und entspricht den Formeln: $Hg_2O(NH_2)NO_3$, resp. $Hg.NH_2.Cl$.

Durch Alkalikarbonat wird rotbraunes basisches Karbonat gefällt. Beim Kochen des Niederschlags mit der Flüssigkeit geht es in das Oxyd über.

Mit Kaliumjodid giebt $Hg^{\cdot\cdot}$ eine rote Fällung von Quecksilberjodid $HgJ_2$, welche sich im Überschusse des Jodids zu einer farblosen Flüssigkeit unter Bildung des komplexen Ions $HgJ_4''$ nach dem Schema:

$$[HgJ_2] + 2J' = HgJ_4'' \tag{1}$$

löst. Der komplexe Charakter ergiebt sich daraus, dass die Lösung nicht die obigen Reaktionen auf $Hg^{\cdot\cdot}$ giebt.

Merkurisulfid (**21**) wird als schwarzer Niederschlag beim Einleiten von $H_2S$ gefällt. Bei dieser Operation fällt zunächst eine weisse Verbindung aus, die durch fortgesetztes Einleiten in das Sulfid verwandelt wird. Die weisse Verbindung hat die Zusammensetzung $Hg_3S_2(NO_3)_2$; sie ist einem basischen Salze, welches Schwefel an Stelle des Sauerstoffs enthält, zu vergleichen. Die rückläufige Umwandlung erfährt das Sulfid beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure. Dieses Verhalten giebt die Erklärung dafür, dass Quecksilber bisweilen in der zweiten Gruppe dadurch übersehen wird, dass entweder das Quecksilbersulfid beim Erwärmen mit Salpetersäure (**21**) in Lösung geht, oder deshalb, weil der weisse Rückstand für Schwefel gehalten wird.

Quecksilbersulfid ist in Kaliumsulfid besonders bei Gegenwart hinreichender Mengen Alkalilauge löslich. Dabei bildet sich das Ion $HgS_2''$:

$$[HgS] + S'' = HgS_2''. \tag{2}$$

Wird ein Stab oder Streifen von Kupfer, Eisen oder Zink in eine Lösung, welche Merkuriion enthält, getaucht, so überzieht er sich mit Quecksilber, während das Ion des betreffenden Metalls bei entsprechenden Massnahmen in der Lösung nachgewiesen werden kann. In eine Formel gefasst, besteht der Vorgang im folgenden:

$$Cu + Hg^{\cdot\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Hg. \tag{3}$$

Diese gegenseitige Verdrängbarkeit der Metalle ist nun keineswegs willkürlich. Vielmehr können die Metalle in eine Reihe geordnet werden, in der jedes vorhergehende das Ion jedes folgenden aus der Lösung verdrängt, d. h. in den metallischen Zustand überführt. Von diesem Verhalten ergeben sich Ausnahmen, wenn anormale Dissociationsverhältnisse in dem Sinne vorliegen, dass

die Konzentration des Ions, welches verdrängt wird, sehr klein ist. Nach dem Verhalten von galvanischen Kombinationen aus diesen Metallen und Lösungen entsprechender Salze wird diese Reihe „Spannungsreihe“ genannt. Die Anordnung der wichtigsten Metalle nach diesen Gesichtspunkten ist:

K, Mg, Al, Zn, Fe, Co, Pb, H, Sb, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Die am linken Ende der Reihe stehenden Metalle werden als unedle, die am rechten Ende stehenden als edle bezeichnet. Als Beispiel für die oben erwähnte Veränderung in der gegenseitigen Stellung der Metalle sei erwähnt, dass Zink Kupferion fällt, bei Gegenwart von Kaliumcyanid in der Lösung sind dagegen die Konzentrationen der Ionen so verändert, und zwar ist die des Kupferions so erheblich verkleinert, dass sich Kupfer löst, und Zink abscheidet, wenn Kupfer eingetaucht wird.

**34. Verschiedenes Verhalten der Lösungen von Merkurinitrat und -chlorid.** Bei den bisher angegebenen Vorgängen ist es gleichgültig, ob eine Lösung von Merkurinitrat oder -chlorid angewendet wird, dagegen zeigen die beiden Lösungen gegenüber Kaliumrhodanid den Unterschied, dass das Chlorid damit keinen Niederschlag giebt, wohl aber das Nitrat. Der Niederschlag ist Quecksilberrhodanid. In einem Überschusse von Alkalirhodanid oder in Alkalihalogenidlösungen ist er löslich.

Die letztere Erscheinung muss aus demselben Grunde erfolgen, aus welchem die Fällung des Chlorids unterbleibt. Der gemeinsame Grund ist der, dass das Chlorid viel weniger Merkuriion enthält als das Nitrat. Es findet naturgemäss auch beim Chlorid Umsetzung zu Quecksilberrhodanid statt, aber nicht in dem Umfange, dass Ausfällung eintritt. Diese „abnormen“ Dissociationsverhältnisse sind nun keineswegs auf das Chlorid beschränkt, sie treten noch ausgeprägter beim Bromid, Jodid und Rhodanid hervor, am auffälligsten jedoch beim Cyanid, welches bis auf die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff keine der typischen Reaktionen des Merkuriions giebt.

Die Löslichkeit des Merkurirhodanids in Kaliumrhodanid beruht auf einem der Wechselwirkung zwischen $HgJ_2$ und KJ ganz analogen Vorgange, der Bildung des komplexen Ions $Hg(CNS)_4''$.

Auf Grund der entsprechenden Umsetzung zwischen $HgCl_2 + 2\,Cl' = HgCl_4''$ findet ferner die Thatsache, dass Lösungen von Quecksilberchlorid, die Natrium- oder Kaliumchlorid enthalten, weniger giftig sind, als reine Quecksilberchloridlösungen von gleicher Konzentration an Hg, ihre Erklärung, da nachgewiesen ist, dass die Giftigkeit von der Konzentration an $Hg^{\cdot\cdot}$ abhängt (Kroenig und Paul). Eine Lösung von $HgCl_2$, die mit $Cl'$ die obige Umwandlung bis zu einem gewissen Betrage erfahren hat, wird sich demnach wie eine entsprechend schwächere Lösung verhalten, d. h. sie wird weniger giftig sein.

**35. Versuche mit dem Glühröhrchen.** Beim Erhitzen[1]) von Quecksilberverbindungen im Glühröhrchen (das sind Röhrchen von 10 cm Länge und 8—10 mm Durchmesser, die man sich bequem selbst herstellen kann) sind alle flüchtig. $HgCl_2$ bildet ein weisses Sublimat, das sich durch Erwärmen der betreffenden Stelle beliebig

[1]) Für die Versuche im Glühröhrchen empfiehlt sich die Anwendung kleiner Mengen, die etwa den Raum eines Getreidekorns einnehmen. Die Innenwände sind selbstredend sauber zu halten.

oft vertreiben lässt, wobei es sich an einer kälteren Stelle wieder absetzt. Diesen Vorgang des Transports von festen Stoffen durch Vermittelung der Dampfbildung nennt man Sublimation und das, was sich aus dem Dampfe niederschlägt, Sublimat. Andere Quecksilbersalze oder ein Gemisch von Chlorid und Natriumkarbonat geben einen Beschlag von Oxyd infolge der Umsetzung: $Na_2CO_3 + HgCl_2 = 2 NaCl + HgO + CO_2$. Bei stärkerem Erhitzen tritt gleichzeitig weitere Zersetzung ein, die sich durch einen grauen Beschlag zu erkennen giebt, der sich bei näherer Betrachtung als eine Ansammlung von Quecksilbertröpfchen erweist.

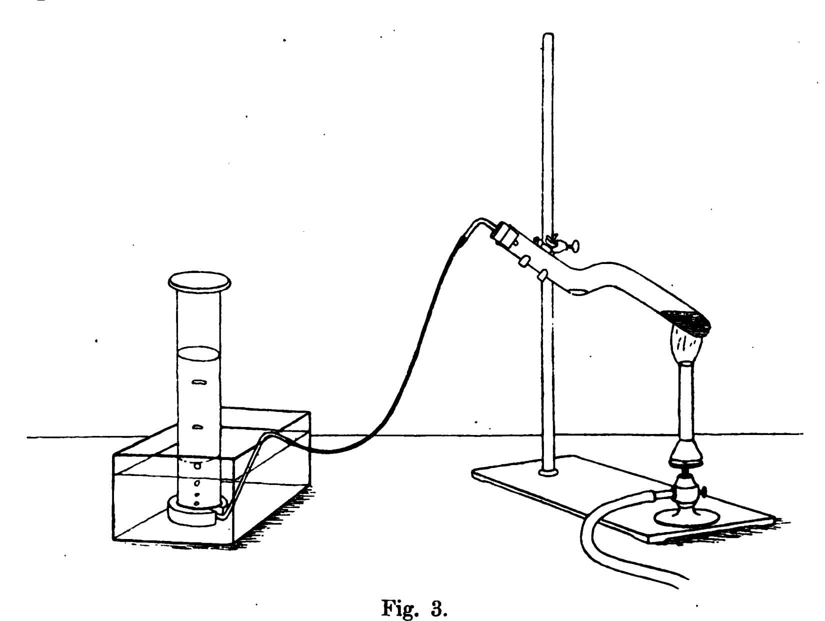


Fig. 3.

**36. Darstellung von Sauerstoff, Merkuro- und Merkurinitrat.** Die Darstellung von Sauerstoff geschieht durch Erhitzen von 2—3 g HgO in einem Rohre von beistehender Gestalt, das den Vorteil bietet, dass das schwerer flüchtige Quecksilber sich in dem Knie niederschlägt. Zur Ableitung des Sauerstoffs wird durch den Stopfen ein Glasrohr geführt, an das durch einen längeren Gummischlauch ein anderes Stück Glasrohr angeschlossen ist, das ermöglicht, das Gas unter einen umgekehrten, mit Wasser gefüllten Cylinder zu leiten. Von der Natur des entwickelten Gases überzeugt man sich durch eine Probe auf die Eigenschaft des Sauerstoffs, z. B. die Verbrennung eines Holzspans viel lebhafter zu unterhalten als Luft.

Zur Abschätzung des Volums Sauerstoff ist zu beachten, dass 216·3 g HgO 16 g O liefern, und dass 32 g Sauerstoff (das Normalgewicht) bei Zimmertemperatur einen Raum von rund 24 Litern einnehmen (vgl. G. L. 91). Welches Volum Sauerstoff kann man sonach aus 2—3 g HgO gewinnen?

Zur Darstellung von Merkuro-, resp. Merkurinitrat wird das im Knierohre kondensierte Quecksilber mit verdünnter, resp. konzentrierter Salpetersäure erwärmt. Durch Erhöhung der Temperatur und Anwendung stärkerer Säure werden die Bedingungen für die Bildung des Merkurisalzes begünstigt. Man behandelt am zweckmässigsten einen Teil des Quecksilbers in der einen, einen anderen in der anderen Weise. Die durch Verdampfen der Lösungen gewonnenen Salze prüfe man auf ihre Reinheit mit Bezug auf die andere Oxydationsstufe mit den bereits in Abschnitt **5**, resp. **21** erwähnten Hilfsmitteln.

**37. Wismution.** Die Lösung wird aus basischem Nitrat, $Bi(OH)_2NO_3$[1]) hergestellt, und zwar wird $^1/_{80}$ des Verbindungsgewichts unter Zusatz von Salpetersäure zu einem Liter gelöst. Am zweckmässigsten wird das Salz zunächst mit der zur Lösung ausreichenden Menge Säure erwärmt und dann erst verdünnt. Eine dabei auftretende Trübung wird durch Zusatz von Säure zum Verschwinden gebracht. Die Erscheinung der Fällung von Wismutsalzen durch Verdünnen der Lösungen mit Wasser, die als besondere Eigentümlichkeit des Wismutions zu seiner Kennzeichnung (**22**) herangezogen wird, rührt bekanntlich von der Umsetzung mit Wasser her, die nach dem Schema: $Bi^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows BiO^{\cdot} + 2H^{\cdot}$[2]) erfolgt. Ganz analoge Betrachtungen, wie die für die Fällung der Sulfide im Abschnitte **31** angestellten, lassen die oben angegebenen Einflüsse der Verdünnung, resp. von Säurezusatz beurteilen.

Für die Kennzeichnung des Wismutions nach dem hier beschriebenen Analysengange bietet die Lösung des durch Ammoniak gefällten Hydroxyds in Salzsäure gegenüber der Anwendung von Salpetersäure den Vorteil, dass dadurch die Reaktion viel empfindlicher wird. Das lässt sich z. B. daran erkennen, dass eine Lösung von Wismutnitrat, die mit möglichst viel Wasser verdünnt ist, so dass ein weiterer Zusatz Trübung bedingen würde, bei tropfenweisem Zusatze von Salzsäure eine Fällung giebt.

---

[1]) Das basische Nitrat ist ein Gemisch, doch kann für diesen Zweck seine Zusammensetzung als dieser Formel entsprechend angesehen werden.

[2]) Das Ion $BiO^{\cdot}$ führt die Bezeichnung Wismutylion.

Diese Wirkung der Säure widerspricht anscheinend dem Massenwirkungsgesetze, doch erklärt sich der Widerspruch dadurch, dass der Niederschlag nicht basisches Nitrat, sondern das Chlorid BiOCl ist. Da dieses trotz der Vermehrung der Konzentration des Wasserstoffions ausfällt, muss man schliessen, dass es schwerer löslich ist als das basische Nitrat. Doch macht sich immer nur die Resultante dieser entgegengerichteten Einflüsse geltend, was daran zu erkennen ist, dass bei vermehrtem Zusatze von Salzsäure die Fällung verschwindet.

**38. Reaktionen des Wismutions.** Die Lösung giebt mit Alkalilauge oder Ammoniak eine Fällung von schwer löslichem Wismuthydroxyd, das durch Brom oder Wasserstoffperoxyd hellbraun wird infolge der Bildung höherer, d. h. sauerstoffreicherer Oxyde.

Mit Kaliumbichromat giebt Wismution eine gelbe Fällung von Wismutylchromat, $(BiO)_2Cr_2O_7$, das in verdünnter Salz- oder Salpetersäure leicht, dagegen in Essigsäure sehr viel schwerer löslich ist.

Man kann, wenn die Fällung wegen zu hohen Gehalts an Salz- oder Salpetersäure unterbleibt, die Bedingungen für den Eintritt der Fällung dadurch herstellen, dass man zur Lösung Natriumacetat giebt. Dies setzt sich mit den genannten Säuren nach dem Schema:

$$H^{\cdot} + C_2H_3O_2' \rightleftarrows C_2H_3O_2.H \qquad (1)$$

um. In Worten ausgedrückt heisst das: Wasserstoffion und Acetion vereinigen sich zu nicht dissociierter Essigsäure. Auf dieses unterschiedliche Verhalten der Säuren wird noch weiter unten (**49**, **89** u. **157**) eingegangen werden.

Die Lösung des Nitrats giebt mit Stannochlorid und Alkalilauge eine Fällung von schwarzem, metallischem Wismut. (Vanino und Treubert.) Die Reaktion beruht darauf, dass Wismuthydroxyd mit dem Stanniion (**47**) $SnO_2''$, das nach dem Schema:

$$[Sn(OH)_2] + 2OH' = 2H_2O + SnO_2'' \qquad (2)$$

entsteht, das Ion $SnO_3''$ und metallisches Wismut giebt. Der Vorgang wird durch das Schema:

$$2[Bi(OH)_3] + 3SnO_2'' = 2[Bi] + 3SnO_3'' + 3H_2O \qquad (3)$$

dargestellt. Beim Erwärmen und bei Anwendung einer zu grossen Menge Alkali können Störungen eintreten.

Mit Kaliumjodid giebt die Lösung eine schwarzrote Fällung von $BiJ_3$. Im Überschusse von Kaliumjodid ist der Niederschlag löslich. Die gelbrote Lösung enthält das komplexe Ion $BiJ_4'$.

Feste Wismutverbindungen geben beim Erhitzen mit Natriumkarbonat auf der Kohle mit Hilfe des Lötrohrs ein sprödes (d. h. bei Ausübung von Druck zerspringendes) Metallkorn und einen gelben Oxydbeschlag.

**39. Versuche mit dem Lötrohre.** Das Verhalten der Verbindungen der verschiedenen Metalle beim Erhitzen mit Natriumkarbonat mit Hilfe des Lötrohrs zeigt ziemlich auffällige Unterschiede, deren Kenntnis die Bestimmung der Bestandteile eines Gegenstands in gewissen Fällen sehr vereinfacht.

Das Lötrohr wird zur Herstellung von Bedingungen benutzt, unter denen zahlreiche Verbindungen in die entsprechenden Metalle oder die letzteren in Sauerstoffverbindungen übergeführt werden können. Zur Herstellung der Metalle muss ein Stoff zugegen sein, der den Sauerstoff der betreffenden Oxyde[1]) aufnimmt. Dieser Stoff ist in der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners enthalten, und zwar ist es der Kohlenstoff, der sich durch unvollkommene Verbrennung der Flammengase in festem, sehr fein verteiltem Zustande abscheidet. Zur Überführung eines Oxyds in das Metall wird daher mit dem Lötrohre, das zu diesem Zwecke an den äusseren Saum der Flamme gehalten wird, ein leuchtender Flammenkegel auf den mit Soda gemischten Gegenstand, der sich in einer Höhlung auf Holzkohle befindet, gerichtet (Reduktionsflamme). Die erzielten „Metallkörner" sind bisweilen direkt sichtbar. Anderenfalls wird die erstarrte Schmelze im Mörser gerieben und die leichteren Teilchen, wie Kohle, werden durch Schlämmen mit Wasser entfernt.

Wenn umgekehrt die Bildung von Sauerstoffverbindungen bezweckt wird, wird durch entsprechende Luftzufuhr Entleuchtung der Flamme bewirkt und der obere Teil der Flamme auf das Gemisch des Gegenstands mit Natriumkarbonat gerichtet (Oxydationsflamme). Einzelne Metalle können dann an der Farbe der Oxyde, die sich meist unweit der erhitzten Stelle absetzen, andere an der Beschaffenheit der nicht oxydierten Metallkörner erkannt werden.

Eine übersichtliche Zusammenstellung der Eigenschaften der wichtigsten Metalle und ihrer Verbindungen beim Erhitzen vor dem Lötrohre findet sich im dritten Teile des Buches.

In der Regel wird über den gewöhnlichen Bunsenbrenner ein Aufsatz mit abgeschrägtem Schlitze gesteckt, um dadurch der Flamme eine leichter handliche Gestalt zu geben (s. die Fig. zu dem Abschnitte „Flammenreaktionen").

---

[1]) Man kann diese Reaktion immer formal auf die Wechselwirkung der Oxyde mit Kohlenstoff zurückführen, da die Oxyde sich durch Umsetzung der angewendeten Salze mit dem Natriumkarbonat bilden können. Beispielsweise nach dem Schema: $PbCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + PbO + CO_2$. Das Natriumkarbonat wirkt ferner als Flussmittel.

**40. Kupriion und Kuproion.** Vom Kupfer sind wie beim Quecksilber zwei Reihen von Salzen bekannt, denen das Kupro-, resp. das Kupriion entsprechen. Das Kupriion ist unter gewöhnlichen Verhältnissen beständiger als das Kuproion, d. h. das letztere geht, wenn irgend die Bedingungen dafür bestehen, freiwillig in ersteres über. Aus diesem Grunde beziehen sich die folgenden Reaktionen auf das Kupriion.

Zu den Versuchen kann eine Lösung von Chlorid, Nitrat oder Sulfat benutzt werden, die $^1/_{20}$ Verbindungsgewicht des betreffenden Salzes im Liter enthält. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die festen Salze Krystallwasser enthalten, entsprechend den Formeln:

$$CuCl_2.2H_2O, \quad Cu(NO_3)_2.3H_2O, \quad CuSO_4.5H_2O.$$

Die Lösung giebt mit Kali- oder Natronlauge einen blauen Niederschlag von Kuprihydroxyd, der beim Erwärmen infolge des Übergangs in Oxyd schwarz wird.

Über das Verhalten zu Ammoniak vgl. Abschnitt **23.** Kupferoxyd, resp. -hydroxyd ist sowohl in Ammoniak, wie in Lösungen von Ammonsalzen löslich. Aus den dunkelblauen Lösungen können die entsprechenden festen Stoffe durch Alkohol gefällt werden.

Mit Kaliumferrocyanid giebt die Lösung einen braunen Niederschlag von der Zusammensetzung: $Cu_2Fe(CN)_6$.

Mit Kaliumrhodanid giebt Kupriion einen dunklen Niederschlag von Kuprirhodanid, der bei Zusatz von schwefliger Säure oder von einem Sulfit in weisses Kuprorhodanid übergeht nach dem Schema:

$$2[Cu(CNS)_2] + SO_3'' + H_2O = 2[CuCNS] + 2\,CSN' + SO_4'' + 2H^{\cdot}. \quad (1)$$

Diese Unbeständigkeit des Kuprirhodanids, das im Gegensatze zu den oben erwähnten Verhältnissen steht, findet sich noch ausgeprägter bei den Halogeniden und dem diesen ähnlichen Cyanid (**23**). Dieselbe macht sich ebenfalls geltend, wenn Kupriion mit Kaliumjodid vermischt wird. Es entsteht eine anscheinend braune Fällung, die jedoch, wie sich beim Abfiltrieren und Auswaschen herausstellt, weiss aussieht, das Filtrat dagegen rotbraun, infolge des gelösten Jods, das nach dem Schema: $CuJ_2 = CuJ + J$ entsteht. Durch Zusatz von Stoffen, wie Ferrosulfat (**157**) oder Natriumsulfit (**121**), welche mit Jod unter Überführung desselben in Jodion reagieren, wird unmittelbar die weisse Fällung des Kuprojodids erhalten.

Kuproion ist farblos und giebt mit Alkalilauge gelbes Kupro-

hydroxyd, beim Kochen rotes Oxydul. Diese lösen sich in Schwefelsäure unter Hinterlassung von Kupfer, infolge der Umsetzung:

$$[Cu_2O] + \underbrace{2H^{\cdot} + SO_4''} = \underbrace{Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''} + [Cu] + H_2O. \qquad (2)$$

Dies zeigt, dass von den Sulfaten des Kupfers das **Kuprisulfat** beständiger ist. Bei den Halogensalzen war oben auf das entgegengesetzte Verhalten hingewiesen worden.

Eine Lösung von Kuproion erhält man beispielsweise durch Erwärmen einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Kupferchlorid mit Streifen von Kupferblech unter Ausschluss von Luft, bis Entfärbung eingetreten ist.

Kupfersalze geben beim Erhitzen mit Soda in der Reduktionsflamme Metallflitter von der charakteristischen roten Farbe.

**41. Kadmium.** Zur Herstellung der benötigten Lösung ist das Chlorid, Nitrat oder Sulfat geeignet, von denen wie beim Kupfer $^1/_{20}$ Verbindungsgewicht zu einem Liter gelöst wird. Die Zusammensetzung dieser Salze entspricht den Formeln:

$$CdCl_2 . 2H_2O, \quad Cd(NO_3)_2 . 4H_2O, \quad CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O.$$

Die Lösung von Kadmiumion giebt mit **Alkalilauge** und **Ammoniak** eine Fällung von **Hydroxyd**. Im Überschusse von Ammoniak ist dasselbe löslich, was mit der Bildung eines komplexen Kadmiumammoniakions $Cd(NH_3)_n^{\cdot\cdot}$ zusammenhängt.

**Alkalikarbonat** fällt basisches Karbonat.

Mit **Kaliumcyanid** reagiert es wie viele zweiwertige Kationen. Es giebt damit zunächst einen Niederschlag von Kadmiumcyanid (1), der sich bei weiterem Zusatze von Kaliumcyanid wieder löst, wobei sich das komplexe Ion $Cd(CN)_4''$ bildet.

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2CN' \rightleftarrows [Cd(CN)_2], \qquad (1)$$

$$[Cd(CN)_2] + 2CN' \rightleftarrows Cd(CN)_4''. \qquad (2)$$

Dass aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff gelbes Kadmiumsulfid gefällt wird, ist ein Zeichen dafür, dass die Komplexbildung (13) nicht vollständig ist, wenn die der Formel entsprechenden Mengen in Reaktion treten, und dass die Lösung demnach auch Kadmiumion enthält. Andererseits geht daraus hervor, dass das Sulfid schwer löslich ist. Dennoch gehört es zu den leichter löslichen Sulfiden der zweiten Gruppe, so dass es beim Fällen aus saurer Lösung bisweilen übersehen wird.

**42. Arsen.** Bekanntlich besteht bei Arsen und Antimon Unsicherheit, ob sie den Metallen oder Nichtmetallen zugerechnet werden sollen. Diese Unsicherheit hat zum Teil ihre Begründung in dem

Verhalten der Verbindungen. Die ausgesprochene Eigenschaft der Metalle, Kationen zu bilden, ist bei ihnen schwach entwickelt, wenn auch sichere Kennzeichen dafür vorliegen.

Viel ausgeprägter ist beim Arsen die Eigenschaft, sauerstoffhaltige Anionen zu bilden ($AsO_3'''$ und $AsO_4'''$), auf deren Kennzeichnung und Unterscheidung weiter unten im Zusammenhange mit anderen Anionen eingegangen werden wird (**132** u. **133**).

Dieser Doppelcharakter des Arsens wird durch folgende Betrachtungen verständlich. Das Arsentrioxyd löst sich in Wasser unter teilweiser Hydratisierung zu $As(OH)_3$, welches in zweierlei Sinn in Ionen zerfallen kann, wie sich aus folgenden Gleichungen ergiebt:

$$As(OH)_3 \rightleftarrows AsO_3''' + 3H^{\cdot}, \qquad (1)$$

$$As(OH)_3 \rightleftarrows As^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH'. \qquad (2)$$

In den reinen Lösungen des Arsentrioxyds sind diese Ionen nur in sehr geringen Beträgen vorhanden, dagegen können durch gewisse Zusätze Bedingungen hergestellt werden, unter denen der eine Vorgang den anderen überwiegt, so dass praktisch nur der eine oder der andere Charakter zur Geltung kommt. Die Natur der erforderlichen Zusätze lässt sich nach der in Abschnitt **28** gegebenen Regel bestimmen. Danach muss die Verminderung der Konzentration des Wasserstoffions den Vorgang (1) begünstigen, während durch Verminderung der Konzentration des Hydroxylions Vorgang (2) vorwiegend stattfindet. Nun ist die Konzentration des Wasserstoffions in alkalischen (vgl. **50**), die des Hydroxylions in sauren Lösungen besonders gering, so dass hiernach eine Lösung von Arsentrioxyd in Alkali das Ion $AsO_3'''$, eine salzsaure dagegen in gewissem (wenn auch kleinem) Betrage das Kation $As^{\cdot\cdot\cdot}$ enthalten wird.

Diese aus den wirklichen Verhältnissen abgeleitete Beobachtung erweist sich für die Beurteilung verschiedener Erscheinungen sehr nützlich. So erklärt es sich beispielsweise, dass eine saure Lösung von Arsentrioxyd mit Schwefelwasserstoff eine Fällung von Arsentrisulfid giebt, eine alkalische nicht. Dagegen findet in letzterer ein Vorgang statt, der zu demselben Produkte führt, das man beim Auflösen von Arsentrisulfid in Ammonium- oder Alkalisulfid erhält (1. **24**):

$$AsO_3''' + 3H_2S \rightleftarrows AsS_3''' + 3H_2O. \qquad (3)$$

Die Fällung aus saurer Lösung dagegen erfolgt nach dem Schema:

$$2As^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2S \rightleftarrows [As_2S_3] + 6H^{\cdot}. \qquad (4)$$

Wie schon früher (26) betont wurde, kann die Reaktion (4) auch im umgekehrten Sinne ← stattfinden. Die Bedingung dafür ist nur, dass die Konzentration des Schwefelwasserstoffs in der Lösung sehr klein ist. Der Umstand, dass beim Erwärmen eines Gemisches von Arsensulfid und Antimon-, resp. Zinnsulfid mit Salzsäure die Auflösung des ersteren ziemlich unbeträchtlich ist, hängt wohl, ausser mit dem oben (26 Fussnote) erwähnten Umstande, mit der Einschränkung dieses Vorgangs infolge des von der Auflösung des Antimon- oder Zinnsulfids herrührenden Gehalts an Schwefelwasserstoff zusammen. In dem Masse, als dieser sich beim Erwärmen verflüchtigt, tritt diese Wirkung allerdings zurück, doch ist auch dann nach kürzerer Zeit die Lösung von Arsentrisulfid nicht erheblich, wenn sie auch nie ganz zu vermeiden ist.

Die Auflösung von Arsentrisulfid durch Wasser beim Erwärmen oder auch in der Kälte bei längerer Berührung ist ein Anzeichen für die Thatsache, dass das Gebilde $As_2S_3 + 3H_2O$ nicht unter allen Umständen im Vergleiche zu dem Gebilde gleicher summarischer Zusammensetzung $As_2O_3 + 3H_2S$ das beständigere ist. Die Bedingung für die Umsetzung:

$$As_2S_3 + 3H_2O \longrightarrow As_2O_3 + 3H_2S \qquad (5)$$

besteht in der Verminderung der Konzentration des gebildeten Schwefelwasserstoffs. In der That kann man sich leicht überzeugen, dass in verschlossenen Gefässen die Hydrolyse des Arsentrisulfids unter Umständen ganz geringfügig ist, indem man in Wasser, welches mit $As_2S_3$ in Berührung gestanden hat, nach Trennung von dem letzteren, durch Filtrieren und Ansäuern Schwefelwasserstoff einleitet. Bei einem entsprechenden Versuche, der in einem offenen Gefässe angestellt wird, ist die obige Reaktion viel erheblicher, was sich an der wesentlich vermehrten Abscheidung von $As_2S_3$ zu erkennen giebt.

Eine mit konzentrierter Salzsäure bereitete Lösung von Arsentrioxyd oder einem Arsenit giebt beim Erwärmen mit Zinnchlorür eine schwarze Abscheidung von Arsen (Reaktion von Bettendorf). Der Vorgang wird durch die Gleichung:

$$2As^{\cdot\cdot\cdot} + 3Sn^{\cdot\cdot} = 2[As] + 3Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad (6)$$

ausgedrückt.

**43. Die Ionen der fünfwertigen Stufe des Arsens.** Die Eigenschaften und Dissociationsverhältnisse des Arsenpentoxyds weisen ziemliche Ähnlichkeit mit denen des Trioxyds auf. Der Kationencharakter des Ions $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ist allerdings noch schwächer, dagegen der Charakter des Anions $AsO_4'''$ etwas stärker ausgeprägt.

Eine für diese Versuche benötigte Probe von Arsensäure kann man sich leicht durch Auflösen und Erwärmen von Arsentrioxyd in Salpetersäure herstellen. Die Lösung wird auf dem Wasserbade (unter dem Abzuge!) eingedampft, bis keine Dämpfe von Säure, die durch angefeuchtetes blaues Lackmuspapier erkannt werden können, mehr entweichen.

Eine saure Lösung eines Arseniats giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff erst nach längerer Zeit (etwas rascher beim

Erwärmen der Lösung) eine Abscheidung von Arsentrisulfid und Schwefel. Dies beruht darauf, dass der Schwefelwasserstoff das Ion $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ etwa nach dem Schema[1]):

$$As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2S = As^{\cdot\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} + [S] \quad (1)$$

reduziert (52). Die raschere Fällung beim Erwärmen rührt von dem dann rascher stattfindenden Ablaufe der Reduktion her. Durch Zusatz anderer Stoffe, beispielsweise durch Erwärmen mit schwefliger Säure (deren Überschuss zweckmässig durch Durchleiten von Kohlendioxyd verdrängt wird), kann die Reduktion bequemer bewirkt werden:

$$As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + SO_3'' + H_2O = As^{\cdot\cdot\cdot} + SO_4'' + 2H^{\cdot}. \quad (2)$$

Arsenpentasulfid kann man leicht gemäss der Thatsache herstellen, dass sich Trisulfid in gelbem Ammoniumsulfid, das nach Abschnitt **24** auch Ionen $S_n''$ enthält, unter Bildung des Ions $AsS_4'''$ nach dem allgemeinen Schema:

$$[As_2S_3] + 3S'' + 2S_n'' = 2AsS_4''' + 2S''_{(n-1)} \quad (3)$$

löst. Beim Ansäuern bekommt man nach:

$$2AsS_4''' + 6H^{\cdot} = 3H_2S + [As_2S_5] \quad (4)$$

das Pentasulfid.

Ferner wird Arsenpentasulfid aus einer mit einem grossen Überschusse von konzentrierter Salzsäure vermischten Lösung von Arsensäure durch einen starken Strom von Schwefelwasserstoff gefällt.

Eine stark angesäuerte Lösung der Arsensäure giebt ebenso wie die des Arsentrioxyds mit Zinnchlorür eine Abscheidung von Arsen. Doch erfolgt der Vorgang erheblich langsamer.

**44. Verhalten von Arsenverbindungen beim Erhitzen auf der Kohle.** Beim Erhitzen von Arsenverbindungen mit Natriumkarbonat in der Reduktionsflamme entsteht ein knoblauchartiger Geruch, der stets zu Vorsicht ermahnt, da längeres Einatmen dieser Dämpfe

[1]) Dieses Schema umfasst keineswegs alle Möglichkeiten für die Wechselwirkung der Lösung mit Schwefelwasserstoff, wie daraus hervorgeht, dass beispielsweise auch das Schema:

$$AsO_4''' + H_2S = AsO_3''' + H_2O + [S] \quad (1b)$$

zum Ausdrucke bringt, dass auf ein Verbindungsgewicht As ein Verbindungsgewicht $H_2S$ verbraucht wird. Die Entscheidung über diese beiden Auffassungen, resp. über die Beteiligung beider Vorgänge liesse sich durch Versuche über den Einfluss von Salzsäure und Alkali auf die Reaktion erbringen. Durch Zusatz von Säure wird die Konzentration des Ions $AsO_4'''$ vermindert, die des Kations $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ vermehrt. Lauge hat die umgekehrte Wirkung. Dies ergiebt sich durch Beachtung des über die Dissociation der arsenigen Säure Gesagten (42), wenn die Schemata: $AsO_4H_3 \rightleftarrows As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + O'' + 3OH'$, resp. $AsO_4H_3 \rightleftarrows AsO_4''' + 3H^{\cdot}$ zu Grunde gelegt werden.

Vergiftungserscheinungen zur Folge hat. Der Geruch ist einer besonderen Modifikation des Arsens eigentümlich (G. L. 715), die aber sehr unbeständig ist und bei Berührung mit Luft in Arsentrioxyd übergeht, das sich an kälteren Stellen der Kohle als weisses Sublimat niederschlägt.

**45. Nachweis sehr kleiner Mengen von Arsen.** Die folgende Probe ist von den genannten bei weitem die wichtigste, da sie wegen ihrer Empfindlichkeit in gerichtlichen Fällen bei Entscheidungen über Vergiftungsfälle herangezogen wird. Die Erkennung gründet sich auf die Eigenschaft des gasförmigen Arsenwasserstoffs, beim Erhitzen in einem Rohre in Wasserstoff, welcher entweicht, und in Arsen, welches sich als sammetschwarzer Bezug ansetzt, zu zerfallen. Die Herstellung des Arsenwasserstoffs geschieht durch Einbringen einer Lösung oder eines Auszugs des zu prüfenden Gegenstands in eine Flasche, in der Wasserstoff entwickelt wird. Der Wasserstoff wird aus Zink und Schwefelsäure, die leichter als Salzsäure arsenfrei hergestellt werden kann, dargestellt. Die Anordnung des Versuchs ergiebt sich aus beistehender Figur. Das Rohr t wird mit entwässertem Chlorcalcium gefüllt, um das durch dasselbe streichende Gas zu trocknen.

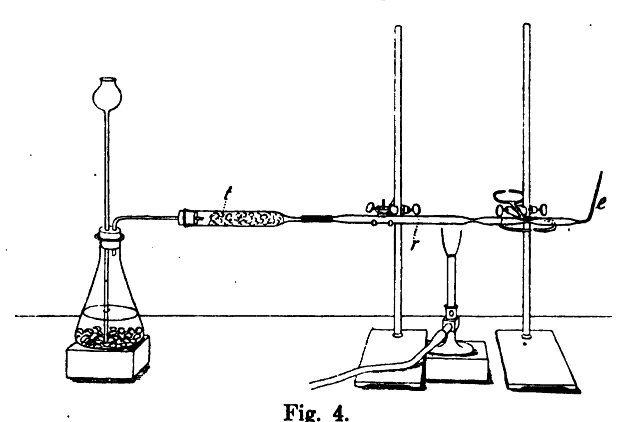


Fig. 4.

Das Verfahren ist das folgende. Das in erbsengrosse Stücke zerkleinerte reine Zink wird in dem „Erlenmeyerkolben" von etwa 400 ccm Inhalt mit verdünnter Schwefelsäure (1 Volum konzentrierte Säure auf 8 Volume Wasser) übergossen[1]), und nachdem die Gasentwickelung etwa fünfzehn Minuten im Gange ist, wird auf das Ende e der Röhre ein trockenes Reagensrohr

[1]) Die Gasentwickelung erfolgt in einem für den beabsichtigten Zweck geeigneteren Tempo, wenn zu der Schwefelsäure einige Tropfen einer Platinchlorid- oder Kupfersulfatlösung gegeben werden. Dies beruht darauf, dass Kupfer, resp. Platin sich auf dem Zink niederschlagen, wodurch die Oberfläche eine rauhere Beschaffenheit annimmt, an welcher die Entwickelung von Wasserstoffblasen erfahrungsgemäss leichter erfolgt als an glatten Flächen, so dass die Reaktion:

$$Zn + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2$$

viel rascher verläuft als beim Auflösen von ganz reinem Zink.

Zu dieser Wirkung addiert sich noch eine andere, die darin besteht, dass sich Zink mit einer teilweisen Oberflächenschicht von Kupfer oder Platin wie ein kurz geschlossenes galvanisches Element (mit Zink und z. B. Kupfer als Elektroden) verhält, wobei sich das Zink erheblich rascher in Säuren löst.

gestülpt. Nach einigen Minuten wird es unter Verschluss mit dem Daumen entfernt und an einer Gasflamme zur Entzündung gebracht. Sobald dies ohne Knall erfolgt, kann man sicher sein, dass die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, und der Wasserstoff wird an der Spitze der aus schwer schmelzbarem Glase hergestellten Röhre r angezündet. Die Röhre selbst wird vor einer Verengerung erhitzt. In diesem Zustande wird der Versuch etwa fünfzehn Minuten belassen. Wenn nach dieser Zeit an der auf die Erhitzungsstelle folgenden Verengerung keine Abscheidung von Arsen erfolgt ist, können die verwendeten Ausgangsstoffe als rein angesehen und deshalb zur Untersuchung der fraglichen Lösung benutzt werden.

Schon kurze Zeit nach Einbringen einer arsenhaltigen Lösung[1]), was unter möglichster Vermeidung von Lufteintritt zu geschehen hat, ist an der Flamme eine Verfärbung zu erkennen, und an der Verengerung hinter der erhitzten Stelle des Rohres r bildet sich ein braunschwarzer Anflug.

Ein weiteres Kennzeichen für Arsenwasserstoff ist, dass sich an einem kalten Gegenstande, der in die Flamme des brennenden Arsenwasserstoffs gehalten wird, glänzende schwarze Flecke von Arsen abscheiden. Dieselben rühren davon her, dass bei der durch den kalten Gegenstand bewirkten tieferen Temperatur der Wasserstoff verbrennt, während sich das Arsen im metallischen Zustande niederschlägt.

Da Antimonverbindungen unter entsprechenden Bedingungen ebenfalls einen schwarzen Fleck geben, ist es wichtig, einige Unterschiede im Verhalten beider Ausscheidungen zu kennen.

Der Arsenfleck löst sich in einer Lösung von Natriumhypochlorit oder Chlorkalk, der Antimonfleck nicht. Die Löslichkeit des ersteren beruht auf der leichteren Oxydierbarkeit.

In Ammoniumsulfid sind beide löslich; der beim Verdampfen dieser Lösung bleibende Rückstand sieht jedoch gelb aus, wenn Arsen-, und orange, wenn Antimonverbindungen vorliegen.

**46. Ionen des Antimons.** Das Antimon schliesst sich in seinem Verhalten dem Arsen an, insofern es eine drei- und eine fünfwertige Verbindungsstufe bildet, denen auch zwei Reihen von Kationen und Anionen entsprechen. Die Ionen des dreiwertigen Antimons sind $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ und $SbO_3'''$. Das letztere ist in Lösungen der antimonigsauren Salze, der Antimonite, das erstere in Lösungen von Antimontrioxyd in Salzsäure enthalten.

Eine derartige Lösung zeigt folgende Eigenschaften: Beim Verdünnen mit Wasser tritt eine weisse Abscheidung von Antimonoxychlorid[2]) ein, das sich von der entsprechenden Verbindung des

[1]) Die Lösung muss frei von Salpetersäure und Nitraten sein. Wenn sie $NO_3$-Ion enthält, wird mit Schwefelsäure abgeraucht, d. h. eingedampft, bis die schweren Dämpfe der Schwefelsäure entweichen, wonach man sicher sein kann, dass die flüchtigere Salpetersäure vertrieben ist.

[2]) Die Abscheidung hat eine mit der Wassermenge in dem Sinne wechselnde Zusammensetzung, dass sie um so ärmer an Cl und reicher an O ist, je grösser die zugesetzte Menge des Wassers ist.

Wismuts durch die Löslichkeit in Weinsäure unterscheidet. Das Ion $SbO^{\cdot}$ wird Antimonylion, SbOCl entsprechend Antimonylchlorid genannt. Die Entstehung des Antimonylions wird durch das Schema:

$$Sb^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows SbO^{\cdot} + 2H^{\cdot} \quad (1)$$

ausgedrückt.

Mit Alkalilauge und Ammoniak giebt die Lösung von Antimonchlorid eine weisse Fällung von Hydroxyd, gemäss dem Schema:

$$Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = Sb(OH)_3, \quad (2)$$

das in Säuren und Alkalien löslich ist. Dies erklärt sich wie bei der arsenigen Säure (**42**) vermöge der doppelsinnigen Dissociation nach den Gleichungen:

$$Sb(OH)_3 \rightleftarrows Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH', \quad (3a)$$

$$\text{resp. } Sb(OH)_3 \rightleftarrows SbO_3''' + 3\,H^{\cdot}. \quad (3b)$$

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen orangenes Antimontrisulfid, das in Säuren und Ammoniumsulfid löslich ist. Diese weitgehende Analogie zwischen dem Oxyde und Sulfide in Bezug auf die Löslichkeit kann formal auf entsprechende Dissociationsverhältnisse eines Sulfhydrats vom Antimonsulfide, etwa $Sb(SH)_3$, zurückgeführt werden.

Die Kennzeichnung des Antimonions nach **26** durch Niederschlagen mit Zinn aus einer Lösung, die auch Stannoion enthalten kann, empfiehlt sich wegen der bei Verwendung von Zink möglichen Verwechselung mit Zinn, da Zink nicht nur Antimon, sondern auch Zinn niederschlägt. Der Zinnfleck hat zwar eine hellere Farbe, doch sind trotzdem Verwechselungen der beiden Metalle ziemlich häufig.

Die Ionen des fünfwertigen Antimons sind $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $SbO_4'''$[1]), doch ist der Charakter der einen wie der anderen wenig ausgesprochen.

Die Reaktionen werden mit einer Lösung von Antimonpentoxyd (das durch Oxydation von Antimon mit konzentrierter Salpetersäure erhalten wird) in Salzsäure angestellt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser entsteht das schwer lösliche Oxychlorid $SbO_2Cl$, in der Wärme Antimonsäure. Durch Schwefelwasserstoff wird Pentasulfid gefällt, das sich in seinen Löslichkeitsverhältnissen nicht wesentlich vom Trisulfide unterscheidet.

Die Unterscheidung der drei- und fünfwertigen Ionen erfolgt einerseits durch die Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung durch Alkaliantimonit (s. o.); wobei letzteres in Antimoniat übergeht, während sich Silber ausscheidet. Der Zusatz von Ammoniak ist notwendig, um Verwechselungen mit Silberoxyd vorzubeugen. Denn da-

---

[1]) Vergl. hierzu G. L. 712.

mit Umsetzung stattfindet, muss Hydroxylion vorhanden sein; ein entsprechender Überschuss von Ammoniak löst aber das unter diesen Bedingungen zunächst gefällte Silberoxyd, so dass eine schwarze Abscheidung als Ergebnis der folgenden Reaktion anzusehen ist. Der Vorgang wird durch das Schema:

$$SbO_3''' + 2\,Ag^{\cdot} + H_2O = SbO_4''' + 2\,H^{\cdot} + 2[Ag] \qquad (4)$$

ausgedrückt.

Andererseits wird zur Prüfung auf die Ionen der fünfwertigen Stufe die Lösung angesäuert und mit Kaliumjodidlösung vermischt. Bei Gegenwart der ersteren tritt eine braunrote Färbung ein, die von dem entstandenen Jod herrührt. Die Schemata:

$$Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' = Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J, \qquad (5)$$

$$\text{resp. } SbO_4''' + 2\,H^{\cdot} + 2\,J' = SbO_3''' + H_2O + 2\,J \qquad (6)$$

bringen beide die stöchiometrischen Beziehungen zum Ausdrucke, ebenso dass aus den Ionen des fünfwertigen Antimons die des dreiwertigen entstehen. Die zweite Formulierung erweist sich aus dem Grunde durchsichtiger, da sie zur Anschauung bringt, dass Wasserstoffion gegenwärtig sein muss. Bei der ersten Formulierung geschieht das nur stillschweigend auf Grund des über die Existenz der Kationen des Antimons früher Gesagten (vergl. ferner die Fussnote zu Abschnitt **43**).

Die Löslichkeit der meisten schwer löslichen Verbindungen des Antimons in Weinsäure beruht darauf, dass das Anion dieser Säure $C_4H_4O_6''$ mit dem Antimonylion das komplexe Ion $C_4H_4O_6 \cdot SbO'$ bildet. Dieses ist in saurer Lösung nicht beständig, da sich bei Gegenwart von Wasserstoffion die Umsetzung

$$C_4H_4O_6.SbO' + H^{\cdot} \rightleftarrows C_4H_5O_6' + SbO^{\cdot} \qquad (7)$$

abspielt. Da die Salze des Antimonyls ($SbOCl$, $SbONO_3$) durch Wasser zerlegt, hydrolysiert werden, indem sich $SbO \cdot OH$ nach:

$$SbO^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows [SbO \cdot OH] + H^{\cdot} \qquad (8)$$

abscheidet, erklärt es sich, dass die Lösungen, die das komplexe Ion $C_4H_4O_6 \cdot SbO'$ enthalten, bei einem schwachen Zusatze von Säure SbO.OH abscheiden.

Das Verschwinden der Fällung bei Vermehrung des Zusatzes der Säure hängt damit zusammen, dass das von SbO.OH in die Lösung geschickte Ion $SbO^{\cdot}$ unter diesen Bedingungen nach Schema 1 ← das Ion $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ bildet.

Antimonverbindungen geben beim Erhitzen mit Soda in der Reduktionsflamme ein sprödes Metallkorn und einen weissen Beschlag von Antimonoxyd (vergl. den Abschnitt: Prüfung auf der Kohle).

**47. Ionen des Zinns.** Das Zinn bildet ebenfalls Salze zweier Wertigkeitsstufen, und zwar ist es gemäss einer im periodischen Systeme der Elemente (G. L. 766, 770) zum Ausdrucke kommenden Beziehung

zum Kohlenstoff und Silicium in den Verbindungen der höheren Stufe vierwertig, in denen der anderen zweiwertig. Die entsprechenden Ionen führen die Bezeichnung: Stanni- $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, resp. Stannoion $Sn^{\cdot\cdot}$.

Stannoion. Eine für die Versuche geeignete Lösung erhält man durch Auflösen von Stanniol in Salzsäure. Die Lösung giebt mit Alkalilauge eine weisse Fällung des Hydroxyds [$Sn(OH)_2$], das im Überschusse der Lauge wie in Säuren löslich ist. Dies ist ein Anzeichen für die doppelsinnige Dissociation des Hydroxyds:

$$Sn(OH)_2 \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot} + 2\,OH', \tag{1a}$$

$$Sn(OH)_2 \rightleftarrows SnO_2'' + 2\,H^{\cdot}, \tag{1b}$$

die man kürzer dadurch zum Ausdrucke bringt, dass man sagt, das Stannohydroxyd hat „amphoteren“ Charakter (Bredig)[1]).

Die alkalischen Lösungen der „Stannite“ sind ziemlich unbeständig, da sie beim Erwärmen unter Abscheidung von Zinn in „Stannate“ übergehen, gemäss der Gleichung:

$$2\,SnO_2'' + H_2O = SnO_3'' + 2\,OH' + [Sn]. \tag{2}$$

In Ammoniak ist das Zinnhydroxyd entsprechend der schwächeren Bethätigung des Ammoniaks als Base (s. **49**) praktisch unlöslich.

Schwefelwasserstoff scheidet aus der Stannochloridlösung braunes Sulfid ab, das zu den in Säuren leichter löslichen Sulfiden gehört. In gelbem Ammoniumsulfid ist es viel leichter löslich als in farblosem, vermöge des Umstands, dass sich im ersteren Falle das Ion $SnS_3''$ erheblich leichter bildet. Die allgemeine Formulierung dieser Reaktion ist:

$$[SnS] + S'' + S_n'' = SnS_3'' + S_{(n-1)}''. \tag{3}$$

Aus den Lösungen wird durch Säuren gelbes Disulfid gefällt:

$$SnS_3'' + 2\,H^{\cdot} = [SnS_2] + H_2S. \tag{4}$$

**48. Stanniverbindungen.** Bei den Salzen der höheren Stufe ist der Kationencharakter der allgemeinen Regel entsprechend so wenig ausgeprägt, dass das Kennzeichen von Ionenbildung: die übereinstimmenden Reaktionen der verschiedenen Salze, viel weniger hervortritt. Für die Existenz des Ions $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ spricht die Thatsache, dass eine Lösung von Stannichlorid, die man durch Zusatz von Bromwasser zur Stannochloridlösung, bis die gelbe Farbe des Broms bestehen bleibt, gemäss der Gleichung: $Sn^{\cdot\cdot} + Br_2 = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,Br''$ erhält, mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Fällung von Stannisulfid giebt.

---

[1]) Bredig, Zeitschrift f. Elektrochemie 6, 33 (1899).

Die Lösungen der Stannihalogenide werden durch Wasser unter Abscheidung von Stannihydroxyd zerlegt. Die Fällung des Hydroxyds wird durch Erwärmen und durch Zusatz einiger Salze, Natriumsulfat und Ammoniumnitrat, befördert. Vergl. hierüber Abschnitt **77** und G. L. 732.

Beim Stannihydroxyd ist der Säurecharakter, d. h. die Eigenschaft, mit Alkalilaugen Salze zu bilden, stärker ausgebildet, als der basische Charakter. Aus diesem Grunde wird es auch vielfach als Zinnsäure bezeichnet. Diese verdient ein besonderes Interesse, weil es davon zwei (oder vermutlich mehrere) Zustände giebt, die ineinander übergeführt werden können. Die eine Modifikation der Zinnsäure wird durch Fällen von Stannihalogenid mit Hydroxylion erhalten; sie ist in Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure und in Alkalilaugen löslich; durch Weinsäure wird die Fällung verhindert.

Die andere Modifikation gleicher Zusammensetzung, Metazinnsäure, entsteht durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Zinn. Diese ist in Alkalien löslich, in verdünnten Säuren nicht, dagegen wird sie durch konzentrierte Salzsäure in das Chlorid verwandelt, das sich nicht in der überstehenden Säure, dagegen in Wasser löst. In Weinsäure ist diese Modifikation nicht löslich.

Mit Bezug auf die Unterscheidung des Stanni- und Stannoions sei einerseits an die verschiedene Farbe der Sulfide, andererseits an die Reaktionen (5) und (6) Abschnitt **21** und (6) Abschnitt **42** erinnert.

Feste Zinnverbindungen geben beim Erhitzen mit Soda in der Reduktionsflamme weisse, duktile (d. h. mit einem harten Gegenstande zerdrückbare und dabei nicht zerbröckelnde) Metallkörner und einen weissen Beschlag. Die Reduktion der Zinnverbindungen gelingt ziemlich schwierig, weshalb für den Fall, dass auf diesem Wege die Entscheidung über die Gegenwart von Zinnverbindungen zu erbringen ist, etwas Kaliumcyanid (Vorsicht, Abzug) zu dem Gemische gegeben wird. Dieses verhindert die Bildung von Zinnoxyd, resp. bewirkt den Übergang des letzteren in Metall, indem es durch Aufnahme von Sauerstoff in Cyanat, KCNO, übergeht.

Sehr leicht gelingt die Reduktion mit Hilfe von Natrium oder Magnesium (vergl. den Abschnitt über die Hempelsche Reduktionsmethode).

**49. Zusammenhang gewisser Ausnahmen mit dem Unterschiede der Dissociation der Stoffe.** Die bei gewissen Vorgängen zwischen Merkurichlorid und Nitrat (**34**), zwischen Essigsäure einerseits und Salz- oder Salpetersäure andererseits (**28** und **38**), sowie zwischen Ammoniak und Alkalilauge (**47**)

beobachteten Unterschiede gewisser Eigenschaften scheinen den früheren Bemerkungen (Abschnitt 8 u. 9) über die Übereinstimmung der Eigenschaften der Elektrolyte mit einem gleichen Ion zu widersprechen. Wenn auch schliesslich in allen Fällen die Widersprüche beseitigt wurden, so wird es dennoch angemessen sein, auf den Grund für diese Verhältnisse etwas näher einzugehen. Bei genauerer Betrachtung ergiebt sich nämlich, dass jene Ausnahmen nur als Folge einer unvollständigen (qualitativen) Formulierung der Dissociationsverhältnisse der Salze auftreten.

Die Dissociationsvorgänge gehören zu den umkehrbaren Vorgängen, für die als Kriterium (27) angegeben wurde, dass der Ablauf beispielsweise des Vorgangs $NaCl \rightleftarrows Na + Cl'$, der beim Auflösen von Natriumchlorid eintritt, nur unter bestimmten Bedingungen in dem Sinne $\rightarrow$ praktisch vollständig verläuft, auf die später noch eingegangen wird (88). Wenn diese Bedingungen nicht bestehen, wird die Reaktion stehen bleiben, wenn ausser den Ionen noch undissociiertes Salz vorhanden ist. Dann besteht Gleichgewicht, und es findet ohne Veränderung der Bedingungen keine Umsetzung in dem einen oder anderen Sinne statt. Die gesamte von einem Stoffe in der Volumeinheit der Lösung vorhandene Menge, die Gesamtkonzentration, setzt sich daher aus der Konzentration des undissociierten Teiles und der des dissociierten zusammen. Nun zeigen die Stoffe mit gleichem Ion z. B. die verschiedenen Salze eines Metalls oder die verschiedenen Säuren mit Bezug auf den Wert der Konzentration des dissociierten Teils[1]) bei gleicher Gesamtkonzentration mehr oder weniger erhebliche Unterschiede, die bei Reaktionen, die auf das gemeinsame Ion sehr empfindlich sind, nicht zur Geltung kommen, dagegen bei weniger empfindlichen Vorgängen. $H_2S$ reagiert beispielsweise mit einer Lösung von Merkurichlorid und -nitrat; Merkurirhodanid wird dagegen nur aus einer Lösung des Nitrats gefällt, weil Merkurichlorid bei gleicher Gesamtkonzentration zu einem kleineren, zur Fällung nicht ausreichenden Betrage dissociiert ist. Die Fällung von Merkuriion als Merkurisulfid ist die empfindlichere Reaktion auf Merkuriion, da es schwerer löslich ist.

Eine Lösung von Merkuricyanid zeigt in ihrem Verhalten noch auffälligere Unterschiede, insofern sie von den oben (33) angegebenen Eigenschaften des Merkuriions nur die Fällbarkeit durch $H_2S$ und die Umsetzung mit Stannoion (21) giebt.

Die Neutralsalze zeigen nun in ihren Dissociationsverhältnissen ziemlich weitgehende Ähnlichkeiten, so dass die verhältnismässig geringe Zahl der Ausnahmen leicht zu merken ist, besonders da bezüglich derselben auch noch Regelmässigkeiten, die hier jedoch übergangen werden können, bestehen. Die löslichen (s. o.) Cyanide der Schwermetalle zeigen abnorm geringfügige Dissociation. Von den Chloriden, Bromiden und Jodiden zeigen ausser denen des Quecksilbers noch die von Kadmium und Zink besonders niedrige Werte.

Von den Säuren[2]) und Basen unterscheidet man nach der verhältnis-

---

[1]) Die Bestimmung der Konzentration des dissociierten Teils — der Ionen — geschieht nach physikalischen Methoden. Doch können auch chemische Erscheinungen für die qualitative Beurteilung der Verhältnisse herangezogen werden.

[2]) Vgl. Ostwald, Wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie. 3. Aufl. S. 52.

mässigen Dissociation starke, mittelstarke und schwache. Die speziellen Verhältnisse werden bei den entsprechenden Anionen der Säuren, resp. den Kationen der Basen angegeben werden.

**50. Dissociation und Ionen des Wassers.** Wasser ist auch in gewissem Betrage in die Ionen $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$ zerfallen, doch ist es einer von den am wenigsten dissociierten Stoffen. Da Wasserstoffion als das gemeinsame Ion der Säuren und Hydroxylion als das gemeinsame Ion der Basen erkannt wurde, und blaues, resp. rotes Lackmuspapier durch ganz reines Wasser nicht verändert wird, liegt die Annahme nahe, dass es von beiden gleichviel enthält. Der quantitative Beweis dieser Annahme ist mit Hilfe physikalischer Methoden erbracht worden. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissociation des Wassers führt zu dem mit der Erfahrung in Übereinstimmung stehenden Ergebnis, dass für alle wässerigen Lösungen das Produkt der Konzentrationen des Wasserstoff- und des Hydroxylions einen (innerhalb ziemlich weiter Grenzen) unveränderlichen, und zwar sehr kleinen Wert[1]) hat.

Saure Lösungen enthalten also auch Hydroxylion und alkalische auch Wasserstoffion, wenn auch in ganz minimalem Betrage. Dies wird durch die folgende Ausdrucksweise noch verständlicher.

Wenn $C_{H^{\cdot}}$ und $C_{OH'}$ die Konzentrationen des Wasserstoff-, resp. Hydroxylions bedeuten, gilt daher für alle wässerigen Lösungen: $C_{H^{\cdot}} \times C_{OH'} = \text{konst.}$; ferner für Säuren: $C_{H^{\cdot}} > C_{OH'}$, für Wasser, resp. neutrale Lösungen $C_{H^{\cdot}} = C_{OH'}$, für Basen $C_{OH'} > C_{H^{\cdot}}$.

Diese Verhältnisse erklären die Thatsache, dass Säuren und Basen ihre typischen Eigenschaften verlieren, wenn dieselben in Lösung zusammentreffen; denn sie geben nach dem Schema: $H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O$ Wasser, bis die übrig bleibenden Konzentrationen der Bedingung genügen, dass das Produkt den bestimmten, und zwar sehr kleinen Wert hat.

Bisweilen ist es nicht unwesentlich, in dem Schema für einen Vorgang zum Ausdrucke zu bringen, das sein Stoff im Verhältnisse zu anderen an der Reaktion beteiligten wenig dissociiert ist. Dies wird im folgenden nach einem Vorschlage von Walker dadurch geschehen, dass die Formel für den nichtdissociierten Teil benutzt, aber dass durch Punkte und Striche angedeutet werden wird, welche Ionen er bildet. Beispielsweise wird für Wasser die Bezeichnung $H^{\cdot}OH'$, für Essigsäure $C_2H_3O_2'H^{\cdot}$, für Merkuricyanid $Hg^{\cdot\cdot}(CN)_2''$ benutzt werden.

## III. Gruppe.

**51.** Ausser den ausführlich erwähnten Fällungen treten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff noch Veränderungen auf, die für die weitere Verarbeitung des Filtrats der Fällung der zweiten Gruppe (**19**) zu beachten sind. Diese Veränderungen bestehen im Übergange der Ionen eines Metalls in solche einer niederen Wertigkeitsstufe unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

---

[1]) Siehe z. B. Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, 3. Aufl. S. 460.

Im besonderen betrifft das die höheren Wertigkeitsstufen des Chroms, Mangans, Eisens und einiger seltenerer Metalle. Speziell mit Rücksicht auf das Eisen ist diese Veränderung wieder rückgängig zu machen. Zu diesem Behufe wird aus der Lösung der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen vertrieben und die Lösung mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salpetersäure erhitzt. Dadurch wird, wenn Eisen vorhanden ist, Ferroion in Ferriion übergeführt, oxydiert, wobei die Farbe der Lösung in gelb übergeht. Wenn in die Lösung kein Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde (weil ein Vorversuch die Abwesenheit von Bestandteilen der zweiten Gruppe ergab), kann die Oxydation mit Salpetersäure bisweilen unterbleiben. Sie ist nur dann auszuführen, wenn man sich durch die Abschnitt (**148**) angegebene Probe mit Kaliumferricyanid überzeugt hat, dass von vornherein Ferroion vorliegt.

Die Flüssigkeit wird dann mit 5—10 ccm Ammoniumchloridlösung und so viel Ammoniak versetzt, dass sie alkalisch reagiert. Durch kurzes Erwärmen[1]) wird die Abscheidung der gebildeten Niederschläge begünstigt. Der Niederschlag wird durch Filtrieren getrennt, ersterer nach **55**, das Filtrat nach **72** verarbeitet.

Der Niederschlag kann bestehen:

A) Aus den Hydroxyden des Eisens, Aluminiums, Chroms und Mangans.

B) Aus allen den Salzen, die durch Säuren in Lösung gebracht und deren Kationen durch die früheren Gruppenreagenzien nicht gefällt worden sind. Die am häufigsten in Betracht kommenden sind: Aluminium-, Ferri- und Magnesiumammoniumphosphat, ferner die Fluoride, Oxalate und Phosphate der alkalischen Erden.

C) In Fällen der Analyse von Gesteinen oder ähnlichen Gegen-

[1]) Es ist vielfach gebräuchlich, bei dieser Operation einen Überschuss von Ammoniak anzuwenden und — da ein solcher hinderlich ist, weil dadurch einige Hydroxyde (s. Abschnitt **63**) unvollständig gefällt werden — den Überschuss durch Kochen der Lösung, bis mit den Dämpfen kein Ammoniak entweicht, zu vertreiben. Dies ist indessen aus dem Grunde unzweckmässig, weil auch beim Kochen von Ammoniumsalzlösungen Ammoniak, das nach dem Schema: $NH_4Cl = NH_3 + HCl$ entsteht, entweicht, während die Säure von dem ursprünglich durch Ammoniak gefällten Niederschlage löst. Dies kann schliesslich, wenn genug Ammoniumsalz vorhanden ist, bis zur vollständigen Lösung des Niederschlags führen, was einen gleichen Übelstand bedeutet wie die Anwendung eines Überschusses von Ammoniak.

Am zweckmässigsten ist es, den Zusatz von Ammoniak von vornherein entsprechend (s. oben) zu bemessen.

ständen, aus Kieselsäure. Auf diesen Fall wird besonders eingegangen werden.

D) Bisweilen kann der Niederschlag auch Sulfate der Erdalkalimetalle enthalten, wenn in die Lösung, die die Ionen dieser Metalle enthielt, Schwefelwasserstoff eingeleitet worden ist. Dies ist daran zu erkennen, dass der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag in Säuren nicht vollständig löslich ist. Über die zur weiteren Analyse geeigneten Mittel vgl. den Abschnitt über den Aufschluss von Sulfaten.

Die Fällung, der unter D) genannten Stoffe, tritt zwar auch ohne Zusatz von Ammoniak, häufig schon nach dem Oxydieren mit Salpetersäure ein, weil die Stoffe in Säuren nicht erheblich löslicher sind als in Wasser. Doch rechtfertigt sich die Erwähnung an dieser Stelle aus dem Grunde, weil die Fällung häufig erst beobachtet wird, wenn das Objekt mit Bezug auf die Folgen des Zusatzes von Ammoniak betrachtet wird. Wird schon vor dem Zusatze von Ammoniak eine Abscheidung bemerkt, so hindert natürlich nichts, dieselbe abzufiltrieren und auf Sulfate der Erdalkalien zu untersuchen.

Dass die Fällung der dritten Gruppe von den unter D) genannten Stoffen enthält, erkennt man an der unvollständigen Löslichkeit des Niederschlags in verdünnter Salzsäure (55). Allerdings betrifft dies auch die Kieselsäure (C).

**52. Oxydations- und Reduktionsvorgänge.** Es erscheint notwendig, vor der eingehenderen Behandlung des durch Ammoniak bewirkten Niederschlags auf das Gemeinsame hinzuweisen, das die Bezeichnung der Abschnitt **39** und **51** beschriebenen Vorgänge als „Oxydations-“, resp. „Reduktionsvorgänge“ bedingt.

Im engeren und ursprünglichen Sinne versteht man unter Reduktion die Überführung der Verbindungen eines Metalles mit Sauerstoff in den metallischen Zustand und unter Oxydation die entgegengesetzte Veränderung. Der Zusammenhang zwischen Oxydation und Reduktion tritt bei der Betrachtung eines bestimmten Falls, beispielsweise der Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff deutlicher hervor. Das Schema: $CuO + H_2 = H_2O + Cu$ besagt, dass aus Kupferoxyd + Wasserstoff, Kupfer + Wasser entstanden ist. Mit Anwendung der obigen Definition ergiebt sich, dass der eine Stoff, CuO, reduziert, der andere oxydiert worden ist. In diesem und in jedem anderen Falle ist somit ein Oxydationsvorgang immer mit einem Reduktionsvorgange verbunden. Daher hat die Bezeichnung einer Reaktion als Oxydation oder Reduktion nur mit Bezug auf bestimmte Stoffe, die die entsprechenden beabsichtigten Veränderungen erfahren, hier mit Bezug auf Wasserstoff, resp. Kupferoxyd Bedeutung.

Thatsächlich ist nun bei mehreren Vorgängen (**38**, 3; **40**, 1; **43**, 1), die schon so benannt wurden, die oben angedeutete Einfachheit nicht hervorgetreten, weil die Begriffe Oxydation und Reduktion jetzt in weiterem Sinne benutzt werden. Demnach werden unter Oxydationen Veränderungen verstanden, bei denen ein Stoff Sauerstoff oder ein Nichtmetall aufnimmt, resp. Wasserstoff abgiebt. So stehen bei den folgenden Stoffpaaren die Stoffe links von dem Striche zu denen rechts davon im Verhältnisse von oxydierbaren zu oxydierten Stoffen.

$Cu_2O$ — $CuO$; $Cu_2S$ — $CuS$; $H_3AsO_3$ — $H_3AsO_4$; $HgCl$ — $HgCl_2$; $SnCl_2$ — $SnCl_4$; $H_2O$ — $H_2O_2$; $HCl$ — $Cl$; $H_2S$ — $S$ u. s. w.

Die gegenteiligen Veränderungen nennt man Reduktionen, beispielsweise die Überführung von $SnCl_4$ in $SnCl_2$.

Das Mittel, einen Stoff zu oxydieren, besteht hiernach in der Kombination desselben (unter geeigneten Bedingungen) mit einem anderen Stoffe, der Sauerstoff oder ein anderes Nichtmetall abgiebt, resp. Wasserstoff entzieht. Stoffe mit dieser Eigenschaft nennt man Oxydationsmittel, und solche, die die gegensätzlichen Veränderungen geben, Reduktionsmittel. Im obigen Beispiele ist in diesem Sinne Wasserstoff Reduktionsmittel für Kupferoxyd, und dieses Oxydationsmittel für Wasserstoff. Nach diesen wechselseitigen Beziehungen hat man nun die Stoffe so angeordnet, dass jeder vorhergehende Reduktionsmittel gegenüber den nachfolgenden ist, und diese umgekehrt Oxydationsmittel für jenen sind. An dem einen Ende dieser Reihe stehen also die typischen Reduktionsmittel: Na, Fe, $SnCl_2$, Wasserstoff, arsenige Säure, CuCl, Ferrosulfat, schweflige Säure, am anderen Ende die Oxydationsmittel: Ferrisalze, Salpetersäure, Chromsäure, Sauerstoff, Chlor, Permangansäure. Es muss jedoch sogleich bemerkt werden, dass die Reihenfolge, ebenso wie bei der Spannungsreihe (**33**)[1]) der Metalle, keine unveränderliche ist. Dies ergiebt sich schon daraus, dass die Stärke eines Oxydations- oder Reduktionsmittels mit der Verminderung, resp. Vergrösserung der Konzentration ab-, resp. zunimmt. Die obige Anordnung hat dementsprechend auch für praktisch häufigere Konzentrationen ohne genauere Bestimmung derselben nur orientierende Bedeutung.

Aus diesen Erörterungen ergiebt sich die Notwendigkeit, einen Stoff nur mit Bezug auf einen bestimmten anderen als Oxydations- oder Reduktionsmittel zu bezeichnen. Dies wird besonders durch die Gegenüberstellung der folgenden Vorgänge verständlich:

$$Zn + SnCl_2 = Sn + ZnCl_2, \quad (1)$$

und:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightleftarrows 2FeCl_2 + SnCl_4. \quad (2)$$

Beim Vorgange (1) ist $SnCl_2$ Oxydationsmittel gegenüber dem Zink, welches oxydiert wird, im anderen Falle dem Ferrichlorid gegenüber Reduktionsmittel.

**53. Beziehung zwischen Oxydation, resp. Reduktion und Veränderungen der Ionenladungen.** Es soll nun noch auf eine Regel eingegangen werden, die eine leichte Erkennung der Bedeutung der einzelnen Stoffe ermöglicht, wenn es sich um Vorgänge in Lösungen handelt. Schreibt man die eben erwähnten Vorgänge so, dass nur die wesentlichen Veränderungen klar hervortreten, also unter Weglassung des Anions Cl′, so ergeben sich die folgenden Schemata:

$$Zn + Sn^{\cdot\cdot} = Sn + Zn^{\cdot\cdot}, \quad (1b)$$

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows 2Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}. \quad (2b)$$

Danach hat das Oxydationsmittel, Stanno-, resp. Ferriion, positive Ladungen abgegeben, während das Reduktionsmittel Zn, resp. $Sn^{\cdot\cdot}$, welche aufgenommen oder die seinigen vermehrt hat.

---

[1]) Die Spannungsreihe der Metalle bildet einen Teil dieser Reihe. Dies erklärt sich so, dass bei den Metallen die Bildung von Kationen ein Oxydationsvorgang, der Übergang aus dem Ionen- in den metallischen Zustand ein Reduktionsvorgang ist.

Man übe sich in der Interpretation verschiedener Vorgänge dieser Art, beispielsweise der Reduktion von Ferrisalzen durch Schwefelwasserstoff.

Die Betrachtung eines Vorgangs wie der Abscheidung von Jod aus einer Kaliumjodidlösung durch Chlorwasser, $KJ + Cl = KCl + J$, die an der rotbraunen Farbe des Jods leicht zu erkennen ist, lässt unter Berücksichtigung der Dissociation der beiden Salze leicht die folgenden wesentlichen Veränderungen deutlich erkennen:

$$Cl + J' = Cl' + J. \tag{3}$$

Nach der Stellung in der oben erwähnten Reihe ist nun Chlor das stärkere Oxydationsmittel im Vergleiche mit dem Jod, d. h. es ist auch den Stoffen gegenüber Oxydationsmittel, die nach dem Jod und vor dem Chlor stehen. *Dementsprechend nimmt das Oxydationsmittel*, wenn es sich um den Austausch negativer Ladungen handelt, bei der Bethätigung *negative Ladungen auf*, *und das Reduktionsmittel giebt welche ab.* Die Vereinigung dieser beiden Sätze führt somit zu der Regel, dass mit der *Oxydation* eines Stoffs eine *Aufnahme oder Vermehrung positiver Ladungen*, resp. eine *Abgabe oder Verminderung negativer Ladungen* stattfindet. Entsprechend besteht die *Reduktion* in einer *Abgabe oder Verminderung positiver Ladungen*, resp. in einer *Aufnahme oder Vermehrung negativer Ladungen.*

**54. Oxydation des Ferroions zu Ferriion mit Salpetersäure.** In dem Falle der Oxydation von Ferroion zu Ferriion mit Hilfe von Salpetersäure besteht der gleichzeitige Reduktionsvorgang in der Bildung niederer Oxydationsstufen des Stickstoffs, etwa nach den Gleichungen:

$$2Fe(NO_3)_2 + 4HNO_3 = 2Fe(NO_3)_3 + 2H_2O + 2NO_2, \tag{1}$$

oder:

$$3Fe(NO_3)_2 + 4HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + 2H_2O + NO. \tag{2}$$

Die obige Regel erscheint auf diese Vorgänge nicht anwendbar zu sein, da das Oxydationsmittel $NO_3'$ eine negative Ladung besitzt, die es abgiebt. Die Übereinstimmung lässt sich jedoch herstellen, wenn man der Salpetersäure ausser der Dissociation nach dem Schema: $HNO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + NO_3'$ die Eigenschaft der Bildung von Nitro-, $NO_2^{\cdot}$[1]), resp. Nitrosoionen $NO^{\cdot\cdot\cdot}$ zuschreibt:

$$HNO_3 \rightleftarrows NO_2^{\cdot} + OH', \tag{3}$$

resp.

$$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows NO^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH', \tag{4}$$

so dass die Formulierung der Vorgänge die Gestalt:

$$2Fe^{\cdot\cdot\,2)} + \underbrace{2NO_2^{\cdot} + 2OH'} + \underbrace{2H^{\cdot} + 2NO_3'} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O + 2NO_2 + 2NO_3', \tag{1b}$$

$$\text{resp. } 3Fe^{\cdot\cdot} + \underbrace{NO^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH'} + \underbrace{3H^{\cdot} + 3NO_3'} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O + NO + 3NO_3' \tag{2b}$$

annimmt.

Die Berechtigung für diese Annahme liegt in der Thatsache, dass dadurch die Abhängigkeit der oxydierenden Wirkung von Nitraten von der Gegenwart von Wasserstoffion zum Ausdrucke kommt. Dies geschieht insofern, als die Dissociation nach Schema (3) oder (4) in grösserem Umfange stattfinden kann, wenn die Konzentration von Hydroxylion sehr klein ist. Durch den Umstand, dass das der Fall ist, wenn die Lösung Wasserstoffion enthält, erklärt sich das unterschiedliche Verhalten von Nitraten als Oxydationsmittel in neutraler und saurer Lösung.

---

[1]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie. 3. Aufl. S. 440.

[2]) Das Anion des Ferrosalzes ist der leichteren Übersicht halber hierbei fortgelassen.

**55. Trennung der durch Ammoniak gefällten Hydroxyde.** Bei der folgenden Beschreibung ist vorausgesetzt, dass die unter B)—D) des Abschnitts (**51**) erwähnten Stoffe nicht vorhanden sind. Der ausgewaschene Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die zu diesem Zwecke erwärmt und dann auf den Niederschlag gegossen wird. Zu dieser Lösung wird Alkalilauge gegeben, wodurch zunächst die Hydroxyde gefällt werden. Bei weiterem Zusatze, bis die Flüssigkeit auf der damit in Berührung gebrachten Handfläche die von Alkalilaugen bewirkte eigentümliche Wirkung hervorbringt, wird ein Teil der Hydroxyde, nämlich Aluminium- und Chromhydroxyd gelöst infolge der Eigenschaft, nach dem Schema:

$$[Al(OH)_3] \rightleftarrows AlO_3''' + 3H^{\cdot} \qquad (1)$$

Wasserstoffion zu bilden. Das bei Gegenwart von Chrom grüne Filtrat, resp. die Lösung (wenn der ursprüngliche Niederschlag kein Eisen- und Manganhydroxyd enthielt, so dass vollkommene Lösung eingetreten wäre) wird dann mit Wasser verdünnt und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Durch diese Operation lässt sich auf Grund der Thatsache eine Trennung bewirken, dass das Ion $CrO_3'''$ durch Wasser in erheblicherem Umfange Zersetzung in dem Sinne:

$$CrO_3''' + 3H_2O = [Cr(OH)_3] + 3OH' \qquad (2)$$

erfährt, als das Ion $AlO_3'''$. Die Folge dieser Umsetzung ist die Abscheidung von Chromhydroxyd, während Aluminiumhydroxyd gelöst bleibt. Das Chromhydroxyd ist durch seine grüne Farbe gekennzeichnet. Zur Prüfung auf Aluminium wird von der Thatsache Gebrauch gemacht, dass die Umsetzung nach Schema (2) auch das Ion $AlO_3'''$ betrifft, wenn die Konzentration des Hydroxylions stark verkleinert wird. Dies tritt ein, wenn zu dem Filtrate von der Chromhydroxydfällung Ammoniumchlorid gegeben wird, welches viel $NH_4$-Ion enthält. Da eine Ammoniaklösung verhältnismässig nur wenig Ionen enthält, findet die Umsetzung:

$$NH_4^{\cdot} + OH' = NH_4.OH \qquad (3)$$

statt. Dadurch ist die Bedingung für den mit Abscheidung von Aluminiumhydroxyd verbundenen Ablauf der Reaktion (2) auch mit $AlO_3'''$ gegeben, und bei einem hinreichend grossen Zusatze von Ammonsalz kann schliesslich eine vollständige Fällung des Aluminiums erreicht werden.

Für die praktische Ausführung der Probe ist zu beachten, dass die Bildung des Niederschlags von Aluminiumhydroxyd ziemlich langsam erfolgt. Durch schwaches Erwärmen kann sowohl die Bil-

dung, wie auch das Zusammenballen, wodurch die Erscheinung deutlicher sichtbar wird, befördert werden.

**56. Prüfung des in Alkalilauge unlöslichen Teils auf Eisen- und Manganhydroxyd.** Der in Alkalilauge unlösliche Teil der Hydroxyde kann aus den Hydroxyden des Eisens und Mangans (**78**) bestehen. Zur Prüfung auf das letztere wird eine kleine Probe des Niederschlags mit der mehrfachen Menge Soda und Salpeter auf einem Platinbleche geschmolzen. Manganhydroxyd geht dabei in Alkalimanganat über, das wegen seiner leicht wahrnehmbaren blaugrünen Farbe die Erkennung sehr kleiner Mengen von Manganverbindungen ermöglicht. Die blaugrüne Schmelze zeigt beim Auflösen in Wasser die weitere Eigentümlichkeit, dass die Farbe der Lösung bei Zugabe von Essigsäure rot wird. Dieser Farbenwechsel rührt von dem Übergange des grünen Manganats in rotes Permanganat, nach dem Schema:

$$3 Na_2MnO_4 + 3 H_2O = 2 NaMnO_4 + MnO(OH)_2 + 4 NaOH$$

her. Diese Formelgleichung lässt sogleich auch den Einfluss des Zusatzes von Essigsäure erkennen, der darin besteht, dass dadurch das gebildete Alkalihydroxyd neutralisiert und damit die Bedingung für die weitere Umwandlung des Manganats in Permanganat hergestellt wird.

Zur Prüfung auf Eisen wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Kaliumrhodanid geprüft. Eine dunkelrote Färbung (**69**) ist das Kennzeichen für Eisen. — Eine andere Methode besteht in der Abscheidung des Eisens als basisches Acetat. Zu diesem Zwecke wird zur salzsauren Lösung so viel Natriumkarbonat gegeben, bis beim Vermischen der an der Einfallstelle entstandene Niederschlag bestehen bleibt. Dieser Niederschlag wird dann in Essigsäure oder in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und zur Lösung Natriumacetat gegeben. Ferriion giebt infolge der Bildung von Ferriacetat eine dunkelrote Färbung und beim Erhitzen eine rote Fällung von basischem Acetate (vergl. Abschnitt **69**).

**57. Eisen- und Chromhydroxyd begleiten sich gegenseitig.** Wenn der Niederschlag der Ammoniakfällung gleichzeitig Eisen- und Chromhydroxyd enthält, ist die Lösung des letzteren durch Natronlauge (**55**) unvollständig, wie andererseits aber auch mit dem Chromhydroxyd etwas Eisenhydroxyd in Lösung geht und beim Kochen der verdünnten alkalischen Lösung mit ausfällt. Aus dem Grunde ist die Chromhydroxydfällung auf Eisen und der Niederschlag, der

nach **56** auf Eisen- und Manganhydroxyd untersucht wird, auf Chrom zu prüfen.

Zur Trennung von Eisen- und Chromhydroxyd wird das fragliche Hydroxydgemisch in einem Tiegel mit Soda und Salpeter geschmolzen. Dabei wird Chromhydroxyd zu Chromat (**64**) oxydiert, das durch Ausziehen mit Wasser in Lösung gebracht wird, während Ferrihydroxyd zurückbleibt. Die Kennzeichnung des letzteren wird nach dem vorigen Abschnitte ausgeführt. Bei der Trennung von Chrom-, Eisen- und Manganhydroxyd verfährt man wie bei der Trennung der beiden letzteren mit Hilfe von Natriumacetat. In diesem Falle werden dann basisches Chrom- (s. **64**) und Ferriacetat gefällt, für deren Trennung eben das Erforderliche angegeben wurde. Zur Kennzeichnung des Manganions wird das Filtrat dieser Fällung mit Ammoniak und Ammoniumsulfid versetzt. Gegebenenfalls erfolgt eine Fällung von hellrotem Mangansulfid.

**58. Prüfung des Niederschlags der dritten Gruppe auf Phosphate, Oxalate u. s. w.** Die Behandlung des Niederschlags in dem in Abschnitt **51** erwähnten zweiten Falle, dass der Niederschlag ausser den Hydroxyden noch gewisse schwer lösliche Salze enthält, ist ganz entsprechend dem in **55** beschriebenen Verfahren. Doch hängt die Verarbeitung des in Natronlauge nicht löslichen Teils von der Natur der Anionen ab, die den einen Bestandteil der Salze bilden.

Im speziellen kommt es darauf an, zu ermitteln, ob in dem von Natronlauge nicht gelösten Niederschlage Phosphate (a), resp. Oxalate und Fluoride (b) oder Gemische von diesen und jenen (c) vorliegen.

Zur Prüfung auf Phosphate wird ein Teil des Niederschlags in Salpetersäure gelöst und mit dem mehrfachen Volum einer Lösung von Ammoniummolybdat vermischt. Phosphate geben nach einigem Stehen, rascher bei schwachem Erwärmen eine gelbe Fällung von Ammoniumphosphormolybdat (**127**). Zu beachten ist, dass die Lösung sauer reagieren muss.

Um die anderen Anionen zu kennzeichnen, wird ein Teil des Niederschlags mit einer Lösung von Natriumkarbonat übergossen und einige Minuten damit erhitzt. Die Reaktion, die hierbei stattfindet, wenn etwa Baryumoxalat vorliegt, wird durch das Schema:

$$[BaC_2O_4] + CO_3'' = C_2O_4'' + [BaCO_3]$$

ausgedrückt. In Worten heisst das, dass das Anion in Lösung gebracht worden ist, während dafür die entsprechende Menge Karbonat entstanden ist. Die abfiltrierte Lösung, die demnach die Anionen

$CO_3''$[1]) und $C_2O_4''$ enthält, wird mit Essigsäure angesäuert, wobei infolge der Umsetzung: $CO_3'' + 2H^{\cdot} = CO_2 + H_2O$ das Karbonation zersetzt wird, und mit der Lösung eines löslichen Calciumsalzes vermischt. Falls Oxalation vorhanden ist, entsteht dann eine weisse Fällung. Es ist zu beachten, dass nicht Salz- oder Salpetersäure an Stelle von Essigsäure benutzt werden darf, da diese die Entstehung der Fällung von Calciumoxalat verhindern (**116**). Fluoride verhalten sich wie Oxalate und werden deshalb ganz gleichartig behandelt.

Die Kennzeichnung von Phosphaten wird durch Oxalate und Fluoride nicht beeinträchtigt; die der letzteren umgekehrt nicht durch Phosphate.

**59. Zersetzung von Phosphaten.** Das eigentliche Verfahren bei Gegenwart eines dieser Salze besteht darin, dass der in Natronlauge nicht lösliche Rückstand mit Stoffen behandelt wird, die die fraglichen Salze zersetzen. Speziell im Falle a, in welchem es sich um die Zersetzung von Phosphaten handelt, wird der Rückstand von der Behandlung mit Alkalilauge in konzentrierter Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung unter Erwärmen Zinnfolie gelöst. Zinn geht dabei unter Entweichen brauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd in Zinnsäure über, nach dem Schema:

$$[Sn] + 4NO_2 + 4OH' = [Sn(OH)_4] + 4NO_2\text{[2]}). \qquad (1)$$

Bei Gegenwart von Phosphation in der salpetersauren Lösung wird dieses entfernt, indem sich ein schwer löslicher Niederschlag von Stanniphosphat bildet:

$$3[Sn(OH)_4] + 4H_3PO_4 = 12H_2O + [Sn_3(PO_4)_4]. \qquad (2)$$

Die Bedingung für die vollständige Fällung des Phosphations ist daher die Gegenwart einer genügenden Menge Zinnsäure. Von dem Erfolge dieser Operation überzeugt man sich, indem man eine geringe Menge der Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltriert und mit Ammoniummolybdat prüft. Gegebenenfalls ist noch mehr Zinn aufzulösen und das Erwärmen fortzusetzen, bis die praktisch vollständige Entfernung des Phosphations durch das Ausbleiben der Reaktion mit Ammoniummolybdat erwiesen ist. — Dann werden Niederschlag und Lösung durch Filtrieren getrennt, der Inhalt des Filters mit verdünnter Salzsäure übergossen und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird zweckmässig auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft (wodurch die mit in Lösung gegangene Zinnsäure in eine weniger

[1]) Von dem im Überschusse angewendeten Karbonat.

[2]) Wegen der Formulierung der Salpetersäure: $4NO_2^{\cdot} + 4OH'$ vergl. Abschnitt 54.

lösliche (**48**) Modifikation übergeht) und der Rückstand mit schwach angesäuertem Wasser ausgezogen. Die so erhaltene (ev. filtrierte) Lösung[1]), die nun kein Phosphation mehr enthält, ist zur weiteren Prüfung auf die Bestandteile der Gruppen III, IV und V zu verwenden.

**60. Zersetzung von Oxalaten und Fluoriden** (b). Zu diesem Zwecke wird der Rückstand von der Behandlung mit Alkalilauge (**55**) in Salpetersäure gelöst und zur Lösung so viel Natriumkarbonat gegeben, dass sie alkalisch reagiert. Durch die überschüssige Säure wird zunächst ein Teil des Karbonations (**58**) zersetzt, und schliesslich werden die Kationen, deren Oxalate oder Fluoride im Rückstande enthalten waren, als in Wasser schwer lösliche Karbonate gefällt. Die letzteren werden abfiltriert, ausgewaschen und durch Salz- oder Salpetersäure zersetzt: $[MCO_3] + 2H^{\cdot} = M^{\cdot\cdot} + CO_2 + H_2O$. Der Erfolg dieser Operation ist somit die Gewinnung einer Lösung, die dieselben Kationen enthält und kein Oxalat- oder Fluorion.

**61. Die Zersetzung von Phosphaten und Oxalaten, resp. Fluoriden** (c) beruht auf einer Kombination der in den Abschnitten **59** und **60** beschriebenen Methoden. Zunächst wird aus der Lösung das Phosphation durch Auflösen von Zinn gefällt, und aus dem Filtrate werden durch Natriumkarbonat die Karbonate gefällt, während Oxalat-, resp. Fluorion in Lösung bleiben.

**62. Theorie der Fällung der in Säuren gelösten Salze durch Ammoniak.** Für die Erörterung dieser Frage soll die Auflösung von Baryumoxalat durch Salzsäure herangezogen werden, die durch das Schema:

$$[BaC_2O_4] + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + C_2O_4''H_2^{\cdot\cdot}\ ^{2)}$$

zum Ausdrucke gebracht wird. Eine gesättigte Lösung des Oxalats in Salzsäure, die man erhält, indem man eine Probe Salzsäure von beliebiger Konzentration einige Zeit mit festem Oxalat in Berührung lässt und dann abfiltriert, hat die Eigenschaft, dass bei Zusatz von wenig Ammoniak eine Fällung von Baryumoxalat eintritt. In der gesättigten Lösung besteht zwischen den an dem Vorgange be-

---

[1]) Die Prüfung dieser Lösung nach Gruppe III erklärt sich aus dem Grunde, weil sie auch Eisenion enthalten kann. Bisweilen enthält die Lösung auch Kupferion, das von einer Verunreinigung der Zinnfolie durch Kupfer herrührt. Die Entfernung derselben geschieht am zweckmässigsten durch Schwefelwasserstoff.

[2]) Durch diese Schreibweise soll nach Abschnitt **50** angedeutet werden, dass Oxalsäure, die bei der Auflösung des Oxalats in Säure entsteht, die Ionen $C_2O_4''$ und $2H^{\cdot}$ bildet, dass aber die Dissociation im Vergleiche zu der zur Lösung des Oxalats angewendeten Säure (HCl oder $HNO_3$) erheblich geringer ist. Für eine quantitative Prüfung der unten erörterten Beziehung darf dieser Umstand keineswegs ausser Betracht gelassen werden.

teiligten Stoffen Gleichgewicht, d. h. nach dem Massenwirkungsgesetze besteht die Beziehung:

$$\frac{C_{Ba^{\cdot\cdot}} \cdot C_{C_2H_2O_4}}{C^2_{H^\cdot} \cdot C_{BaC_2O_4}} = k.$$

Die Frage nach der Beurteilung des Zusatzes erfordert die Berücksichtigung der rein physikalischen Konzentrationsänderung durch Vergrösserung des Volums, sodann die der durch Ammoniak bewirkten. Die erstere würde, wenn angenommen wird, dass jede Konzentration auf den n-ten Betrag sinkt, ergeben, dass schon durch Verdünnen, abgesehen von der Wirkung des Ammoniaks, eine Änderung in dem Gebilde eintreten muss, und zwar, da:

$$\frac{\frac{C_{Ba^{\cdot\cdot}}}{n} \cdot \frac{C_{C_2H_2O_4}}{n}}{\frac{C^2_{H^\cdot}}{n^2} \cdot \frac{C_{BaC_2O_4}}{n}} = n. \frac{C_{Ba^{\cdot\cdot}} \cdot C_{C_2H_2O_4}}{C^2_{H^\cdot} \cdot C_{BaC_2O_4}} > k,$$

in dem Sinne, dass die Konzentrationen von Baryumion und von Oxalsäure ab-, die von Baryumoxalat und Wasserstoffion zunehmen müssen. Sucht man sich durch einen Versuch von der Richtigkeit dieser Überlegung zu überzeugen, indem man eine in Bezug auf die beteiligten Stoffe im Gleichgewichte befindliche Lösung von dem festen Baryumoxalate abfiltriert und verdünnt, so beobachtet man allerdings keine Abscheidung. Dies widerlegt jedoch nicht die Folgerung, dass sich die Konzentrationen der beteiligten Stoffe im Sinne der Bildung von Baryumoxalat verändern, sondern besagt nur, dass die Reaktion nicht in solchem Betrage stattfindet, dass Abscheidung von Baryumoxalat eintritt. Übrigens sind für die exakte Behandlung der Verhältnisse noch Umstände in Betracht zu ziehen, die hier nicht Platz finden können.

Durch Zusatz von Hydroxylion (Ammoniak) wird der Wert der Konzentration des Wasserstoffions $C_{H^\cdot}$ verkleinert, so dass, damit Gleichgewicht besteht, $C_{H^\cdot}$ und $C_{BaC_2O_4}$ auf Kosten der Verminderung von $C_{Ba^{\cdot\cdot}}$ und $C_{C_2H_2O_4}$ wachsen müssen. D. h. es wird, wenn die Sättigungskonzentration an Baryumoxalat überschritten wird, festes Baryumoxalat ausfallen.

Umgekehrt wird, wenn durch Zusatz von HCl zu der mit festem Oxalate in Berührung befindlichen und gesättigten Flüssigkeit die Konzentration des Wasserstoffions vergrössert wird, so dass der Ausdruck:

$$\frac{C_{Ba^{\cdot\cdot}} \cdot C_{C_2H_2O_4}}{C^2_{H^\cdot} \cdot C_{BaC_2O_4}} < k,$$

wird, so wird die notwendig eintretende Veränderung zur Herstellung des Gleichgewichts die sein, dass die Konzentrationen des Baryumions und der Oxalsäure wachsen, die des Wasserstoffions und des Oxalats abnehmen. Da durch die Gegenwart von festem Oxalate die weitere Bedingung gegeben ist, dass Gleichgewicht in dem Gedilde nur bestehen kann, wenn $C_{BaC_2O_4}$ einen bestimmten Wert hat (**30**), so ist die schliessliche und leicht sichtbare Folge des Zusatzes von Salzsäure eine Verminderung der Menge des festen Oxalats.

Für die anderen in Betracht kommenden Salze gelten ganz analoge Betrachtungen.

**Reaktionen der Ionen der dritten Gruppe.**

**63. Aluminium.** Aluminium bildet nur dreiwertige Kationen, deren Kationencharakter jedoch nicht besonders ausgeprägt ist[1]), was in der Hydrolyse (**71**) der Salze, ferner in dem amphoteren (**47**) Charakter des Hydroxyds zum Ausdrucke kommt.

Zu den Versuchen wird eine Lösung von Alaun ($^1/_{30}$ Verbindungsgewicht für ein Liter) oder von Aluminiumchlorid verwendet. Das letztere kann man sich leicht durch Lösen von Aluminium in Salzsäure herstellen. Mit Alkalilaugen und Ammoniak giebt die Lösung eine Fällung von Aluminiumhydroxyd, das vermöge seiner doppelsinnigen Dissociation wie arsenige Säure (**42**) in Säuren und im Überschusse von Alkalilaugen löslich ist. Von einem Überschusse von Ammoniak wird es auch merklich, aber in viel geringerem Grade gelöst. Aus der alkalischen Lösung kann das Hydroxyd ausser durch Ammonsalze nach (**55**), durch Einleiten von Kohlendioxyd (das in der Regel aus Marmor und Salzsäure gewonnen wird) abgeschieden werden. Die Wirkung des Kohlendioxyds erklärt sich daraus, dass es mit Wasser die Verbindung $H_2CO_3$ bildet, die zwar ausserordentlich wenig, aber doch hinreichend dissociiert ist, um infolge des Vorgangs: $H^{\cdot} + OH' = H_2O$ eine Verminderung der Konzentration des Hydroxylions zu bewirken und damit die Bedingung für das Stattfinden des Vorgangs:

$$AlO_3''' + 3H_2O \rightleftarrows [Al(OH)_3] + 3OH' \qquad (1)$$

in dem Sinne $\rightarrow$ zu bilden.

Mit Alkalikarbonatlösung und Baryumkarbonataufschlämmung giebt Aluminiumion ebenfalls eine Fällung von Hydroxyd. Dies erklärt sich so, dass die Karbonatlösungen infolge der Umsetzung:

$$\underbrace{2Na^{\cdot} + CO_3''} + 2H_2O \rightleftarrows \underbrace{2Na^{\cdot} + 2OH'} + H_2CO_3 \qquad (2)$$

Hydroxylion enthalten und demgemäss die Wirkungen von schwachen Basenlösungen ausüben. Andererseits wird aber auch festes, auf anderem Wege dargestelltes Aluminiumkarbonat durch Wasser in Aluminiumhydroxyd umgewandelt.

Ammoniumsulfid fällt wegen des Gehalts an OH' und der Unbeständigkeit des Aluminiumsulfids in wässeriger Lösung ebenfalls Aluminiumhydroxyd.

---

[1]) Damit soll gesagt werden, dass bei den Salzen des Aluminiums noch andere Erscheinungen als die genannten, wie beispielsweise Bildung komplexer Ionen (mit Rhodanion), abnorme Dissociationsverhältnisse u. a. m. auftreten, die sich bei den Salzen, deren metallische Bestandteile die Ionen der Alkalien und Erdalkalien sind, nicht, resp. viel weniger deutlich geltend machen.

Gegen Alkaliacetat zeigen die Ionen des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens das übereinstimmende Verhalten (**56**), dass neutrale Lösungen[1]) bei Zusatz von Alkaliacetat zunächst keine direkt sichtbare Veränderung, dagegen beim Kochen, resp. Erwärmen eine Abscheidung von basischem Acetate, beispielsweise $Al(OH)_2C_2H_3O_2$, geben. Der Grund für das verschiedene Verhalten bei Zimmer- und bei höherer Temperatur ist kein ganz einfacher. Beim Vermischen einer Lösung, die Aluminiumion enthält, mit einer Alkaliacetatlösung, findet die Umsetzung:

$$Al^{\cdots} + 3C_2H_3O_2' + 2H_2O \rightleftarrows [Al(OH)_2.(C_2H_3O_2)] + 2C_2H_4O_2 \text{ statt.} \quad (3)$$

Doch verläuft der Vorgang nur ausserordentlich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, so dass erst nach längerem Stehen eine Fällung eintritt. Durch Steigerung der Temperatur wird nun einerseits die Geschwindigkeit des Vorgangs gesteigert, andererseits das Gleichgewichtsverhältnis in dem Sinne verschoben, dass sich bei höherer Temperatur mehr basisches Acetat bildet.

Aluminiumphosphat ist in Alkalilauge löslich, was sich so erklärt, dass Aluminiumphosphat hinreichend Aluminiumion in die Lösung schickt, um mit Hydroxylion das Ion $AlO_3'''$ nach:

$$Al^{\cdots} + 6OH' = AlO_3''' + 3H_2O \quad (4)$$

zu bilden. Der Vorgang wird summarisch durch das Schema:

$$[AlPO_4] + 6OH' \rightleftarrows AlO_3''' + PO_4''' + 3H_2O \quad (5)$$

dargestellt.

Beim Erhitzen von festen Aluminiumverbindungen mit Soda auf der Kohle entsteht schwer schmelzbares Oxyd, das beim Befeuchten mit einer Lösung von Kobaltnitrat und bei starkem Glühen eine blaue, unschmelzbare Masse, Thénards Blau, giebt.

Aluminiumion bildet mit vielen organischen Anionen komplexe Ionen. Dieser Umstand bildet eine bisweilen in Erscheinung tretende Fehlerquelle bei der Analyse. Auf die Beseitigung derselben wird in dem Abschnitte über das Verfahren bei Gegenwart organischer Verbindungen eingegangen.

**64. Chrom.** Chrom zeigt in seinen Beziehungen zu anderen Elementen grössere Mannigfaltigkeit als das Aluminium. Den Chromo-, resp. Chromisalzen entsprechen das blau gefärbte Chromoion $Cr^{\cdot\cdot}$, resp. das violette Chromiion $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$. Für die Analyse sind die Eigenschaften des letzteren von wesentlicherer Bedeutung. Ausser diesen Verbindungen bildet das Chrom noch Verbindungen, in denen es

[1]) Saure Lösungen werden nach (**56**) mit Natriumkarbonat neutralisiert.

sechswertig ist. In den Lösungen dieser Stoffe hat das Chrom nicht mehr den Charakter eines Kations, sondern es bildet mit Sauerstoff zweiwertige Anionen von der Zusammensetzung $CrO_4''$, resp. $Cr_2O_7''$. Die Eigenschaften der letzteren werden in dem den Anionen gewidmeten Teile (Abschnitt **119. 120**) näher behandelt werden.

Chromoion ist so unbeständig, dass es Wasser zersetzt, indem es das in sehr geringer Konzentration vorhandene Wasserstoffion zu Wasserstoff (**53**) reduziert und in Chromiion übergeht:

$$Cr^{\cdot\cdot} + \underbrace{H^{\cdot}OH'} = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + OH' + H. \qquad (1)$$

Mit Hydroxylion giebt die Lösung eines Chromosalzes eine Fällung von gelbem Chromohydroxyd, das sich bei Luftzutritt rasch oxydiert.

Die entsprechende Chromosalzlösung erhält man durch Reduktion einer Chromisalzlösung mit Zink.

Die Lösungen, die Chromiion enthalten, zeigen beim Aufbewahren auffällige Farbenänderungen, indem sie Färbungen annehmen, die zwischen grün und violett liegen. Diese Änderungen der Farbe hängen mit Veränderung des Zustands des Chromisalzes zusammen, über die Näheres G. L. 612 gesagt ist.

Eine geeignete Lösung stellt man sich zweckmässig durch Auflösen von ausgewaschenem Chromihydroxyd in Salzsäure her, das letztere durch Fällen einer Lösung von Chromalaun mit Ammoniak. Die so dargestellte Lösung von Chromiion zeigt in ihren Eigenschaften zu anderen Stoffen nahe Beziehungen mit Aluminiumion. Mit Bezug auf die Fällung durch Erwärmen der Lösung mit Natriumacetat besteht der Unterschied, dass Chromiion allein nicht gefällt wird. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Aluminium- oder Ferriion wird allerdings auch basisches Chromiacetat gefällt, wie andererseits unter gewissen Umständen besonders bei überwiegenden Mengen von Chromiion die Fällung des basischen Aluminium- und Eisenacetats unvollständig bleiben kann.

Zur Trennung des Chromiions von den verwandten Ionen wird meistens von der Eigenschaft, Verbindungen von höherer Wertigkeit bilden zu können, Gebrauch gemacht. Dies geschieht beispielsweise beim Schmelzen der Hydroxyde (**57**) mit Soda und Salpeter. Die dabei stattfindende Veränderung wird durch das Schema:

$$2\,Cr(OH)_3 + 2\,Na_2CO_3 + 3\,NaNO_3 =$$
$$= 2\,Na_2CrO_4 + 2\,CO_2 + 3\,H_2O + 3\,NaNO_2 \qquad (2)$$

dargestellt, wobei von einigen Komplikationen abgesehen ist.

Soll diese Überführung von Chromiion in Chromation im gelösten

Zustande bewirkt werden, so kann dies durch Wasserstoffperoxyd, Brom oder Bleisuperoxyd bewirkt werden. Dieser Vorgang kann durch das allgemeine Schema:

$$CrO_3''' + H_2O + 3(\cdot) \rightleftarrows CrO_4'' + 2H^{\cdot} \quad (3a)$$

oder:

$$CrO_3''' + H_2O \rightleftarrows CrO_4'' + 2H^{\cdot} + 3(') \quad (3b)$$

ausgedrückt werden, welches besagt, dass ein Kation drei positive Ladungen abgeben oder ein Anion, resp. ein Anionen bildender Stoff drei Anionen aufnehmen muss, damit das in alkalischer Lösung vorhandene Chromition, $CrO_3'''$, in Chromation, $CrO_4''$, übergeht. Brom, Wasserstoffperoxyd und Bleisuperoxyd sind Repräsentanten der letzten Art, wie sich z. B. aus dem Schema ergiebt:

$$CrO_3''' + 3Br + H_2O = CrO_4'' + 3Br' + 2H^{\cdot}. \quad (4)$$

Feste Chromverbindungen geben beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle grünes, unschmelzbares Oxyd.

**65. Gefärbte Salzperlen.** Ausser den Versuchen mit dem Lötrohre bieten die gefärbten Salzperlen ein sehr verbreitetes Hilfsmittel zur raschen Orientierung über die metallischen Bestandteile eines Gegenstands. Unter Perlen versteht man Tropfen von geschmolzenem Natriummetaphosphat oder Natriumborat, die man an einem zu einer Öse gebogenen Platindrahte erzeugt. Zu diesem Zwecke wird die Öse in der Flamme erhitzt und an ihr durch Eintauchen in Phosphorsalz, d. i. Natriumammoniumhydrophosphat oder Borax, so viel befestigt, als zur Erzeugung eines die Öse ausfüllenden Tropfens gehört. Die Salze werden dann über einer kleinen Flamme erhitzt, wobei das Phosphorsalz $NaNH_4HPO_4$ unter Abgabe von Wasser und Ammoniak in $NaPO_3$, Natriummetaphosphat, übergeht, während der Borax sein Krystallwasser abgiebt. Das Metaphosphat und der wasserfreie Borax besitzen nun die Eigenschaft, gewisse Salze unter Annahme besonderer Färbungen, die gewissen metallischen Bestandteilen eigentümlich sind, aufzulösen. Durch den Umstand, dass diese Färbungen für die verschiedenen Oxydationsstufen verschieden sind, besteht in der Anwendung des Lötrohrs zur Erzeugung von Reduktions-, resp. Oxydationsflammen zum Erhitzen der Perlen eine beträchtliche Erweiterung der Unterscheidungsmittel für die metallischen Bestandteile.

Das Auflösen der Salze geschieht in einfacher Weise auf Grund der Eigenschaft, dass die erhitzte Perle feste Bestandteile an der Oberfläche festhält, wenn sie damit in Berührung gebracht wird. Bei weiterem Erhitzen findet dann eine gleichmässige Verteilung des aufgenommenen Salzes statt.

**66. Doppelsalze.** Bei den Salzen des Aluminiums und des dreiwertigen Chroms ist die Eigenschaft ziemlich entwickelt, mit anderen Salzen Verbindungen nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zu bilden, die die Bezeichnung „Doppelsalze" führen. Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören vor allem die in ihrer Zusammensetzung sehr einfachen, aber in Bezug auf die Kombination der Bestandteile sehr mannigfaltigen Alaune, deren Zusammensetzung durch die Formel: $M_I . M_{III} . (SO_4)_2 + 12 H_2O$ zum Ausdrucke gebracht wird. $M_I$ bezieht sich auf metallische Bestandteile, die einwertige, $M_{III}$, auf solche, die dreiwertige Kationen bilden. Da die Doppelsalze die Zusammensetzung nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen mit anderen Salzen gemeinsam haben, die komplexe Ionen bilden, wie $KAg(CN)_2$ (13), und die deshalb auch wohl komplexe Salze genannt werden, ist die Kennzeichnung der allgemeinen Eigenschaften dieser beiden Gruppen von Salzen für eine sachgemässe Anwendung der beiden Begriffe sehr wichtig.

Während für Doppelsalze die Zusammensetzung der festen Stoffe nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen und die Zusammengesetztheit der Eigenschaften ihrer Lösungen aus den Eigenschaften der Ionen der entsprechenden Komponenten charakteristisch sind, sind komplexe Salze gerade durch Abweichungen mit Bezug auf den letzten Punkt gekennzeichnet. Die Lösungen von komplexen Salzen zeigen regelmässig andere Eigenschaften, als sich nach der Zusammensetzung des Stoffs erwarten lässt.

Der Begriff des Doppelsalzes umfasst somit Eigentümlichkeiten mit Bezug auf die Zusammensetzung im festen Zustande, der der komplexen Verbindungen hebt in erster Linie gewisse Eigenschaften der entsprechenden Lösungen hervor (s. auch G. L. 544).

**67. Eisen.** Eisen bildet wie Chrom zweiwertige und dreiwertige Ionen: Ferro- und Ferriion. Das erstere ist viel beständiger als das Chromoion, so dass auf seine Eigenschaften näher einzugehen ist. Dagegen ist das dem Chromation entsprechende Ferration zwar nicht unbekannt, aber es ist für die Zwecke der Analyse von so geringer Bedeutung, dass ein Hinweis darauf genügt. Mit Cyan bildet Eisen komplexe Ionen von so ausgeprägtem Anionencharakter, dass auf ihre Eigenschaften später ausführlich eingegangen werden wird.

**68. Ferroion.** Eine von Ferriion möglichst freie Lösung erhält man durch Auflösen von möglichst reinem, metallischem Eisen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. (Die dabei entweichenden Gase sind Wasserstoff und Wasserstoffverbindungen von schwer zu beseitigenden Verunreinigungen.) Die Lösung ist nur ganz schwach grün gefärbt, wie auch Ferroion fast farblos ist. Die häufig stärkere Färbung der vorrätigen Lösungen rührt von einem Gehalte an Ferriion her, in das das Ferroion in neutralen Lösungen bei Zutritt von Luft leicht übergeht. Derartige Lösungen zeigen auch in ihren Eigenschaften Abweichungen von denen des Ferroions und sind deshalb zu den folgenden Versuchen weniger geeignet.

Eine Lösung von Ferroion giebt mit Alkalilauge eine Fällung von weissem Hydroxyd, das bei Zutritt von Luft unter beständiger Änderung der Farbe rasch in Ferrihydroxyd übergeht:

$$2Fe(OH)_2 + H_2O + O = 2Fe(OH)_3. \quad (1)$$

Durch Wasserstoffperoxyd erfolgt die Oxydation erheblich rascher.

Ammoniak bewirkt auch eine Fällung von Hydroxyd, die jedoch immer unvollständig ist aus denselben Gründen, wie durch Ammonsalze die Fällung der Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Mangan, Zink und Magnesium gänzlich verhindert werden kann (78).

Alkalikarbonate fällen weisses Karbonat, das beim Einleiten von Kohlendioxyd in Lösung geht infolge der Reaktion:

$$[FeCO_3] + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2HCO_3'. \quad (2)$$

Bei Zutritt von Luft findet Abscheidung von Ferrihydroxyd statt.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure oder neutrale Lösung von Ferroion tritt keine oder nur eine unvollständige Fällung von schwarzem Ferrosulfid ein, die bei Zusatz von Essigsäure verschwindet. Das unterschiedliche Verhalten gegenüber den früher (28) erwähnten Sulfiden beruht darauf, dass das Ferrosulfid in Wasser immerhin so weit löslich ist, dass das Schwefelion mit dem von der Essigsäure gelieferten Wasserstoffion in erheblichem Betrage zu Schwefelwasserstoff zusammentritt:

$$2H^{\cdot} + [FeS] \rightleftarrows H_2S + Fe^{\cdot\cdot}, \quad (3)$$

so dass dadurch die Bedingung für die weitere Auflösung des Sulfids gegeben ist.

Dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in neutrale Lösungen dennoch eine Umsetzung in dem Sinne ←, also eine Fällung, eintritt, ist ein Zeichen dafür, dass die Auflösung immerhin an eine bestimmte untere Grenze der Konzentration des Wasserstoffions gebunden ist. Durch Zusatz von Natriumacetat kann die Fällung weiter getrieben werden. Dies erklärt sich durch die schon in Abschnitt **38** erwähnte Reaktion (1), durch die die Konzentration des Wasserstoffions verkleinert wird, so dass die Umsetzung ← in weiterem Umfange stattfinden kann.

Mit Alkalicyanid giebt Ferroion eine rote Fällung (4) von Ferrocyanid, die sich im Überschusse des Alkalicyanids löst (5), indem sich gelbes Ferrocyanion (**147**) bildet:

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2CN' = [Fe(CN)_2], \quad (4)$$

$$[Fe(CN)_2] + 4CN' = Fe(CN)_6''''. \quad (5)$$

Mit der schon oben erwähnten Farbenveränderung von neutralen Ferrosalzlösungen beim Aufbewahren unter Zutritt von Luft findet bisweilen gleich-

zeitig Abscheidung von basischen Salzen statt. Durch Zusatz von Säure kann die Beständigkeit einer Lösung von Ferroion erhöht werden. Das Schema:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 5\,H_2O + O = 2\,Fe(OH)_3 + 4\,H^{\cdot} \quad (6)$$

lässt diese hemmende Wirkung des Wasserstoffions erkennen auf Grund des Satzes, dass ein Stoff bei einer Reaktion schwerer entsteht, wenn ein anderer Stoff, der sich dabei gleichzeitig bildet, von vornherein zugesetzt wird. Es ist in dieser Beziehung auch bemerkenswert, dass Ferriion in sauren Lösungen ein stärkeres Oxydationsmittel ist als in neutralen, d. h. dass seine Beständigkeit dann kleiner ist.

**69. Ferriion.** Die Farbe der Lösungen der Ferrisalze ist nicht die des Ferriions, vielmehr ist die rötliche Farbe dem löslichen Ferrihydroxyd eigentümlich, das durch Hydrolyse entsteht. Deshalb bewirkt ein Umstand, der den Rückgang der Hydrolyse zur Folge hat, auch Verminderung der Rotfärbung.

Legt man für den Vorgang[1]) der Hydrolyse das Schema:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,H^{\cdot}OH' \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3\,H^{\cdot} \quad (1)$$

zu Grunde, so besteht nach dem früher Gesagten der Erfolg der Erhöhung der Konzentration des Wasserstoffions in der Verminderung der Hydrolyse. Thatsächlich beobachtet man auch eine Farbenänderung von rot in gelb, resp. es tritt Entfärbung ein. Der in der Wirkung der einzelnen Säuren auftretende Unterschied, indem beispielsweise Salzsäure eine gelbrote Lösung giebt, hängt mit der besonderen Farbe der entsprechenden undissociierten Verbindungen, die sich dann bilden, (hier des Chlorids) zusammen.

Durch Erwärmen wird andererseits die Hydrolyse verstärkt, und parallel damit geht eine Vertiefung des Farbentons.

Die Überführung des Ferroions in Ferriion geschieht zweckmässig durch Erhitzen mit Salpetersäure nach Abschnitt **51.**

Alkalilaugen und Ammoniak fällen aus einer Lösung, die Ferriion enthält, rotbraunes Hydroxyd $Fe(OH)_3$. Die beim Aluminium und Chromhydroxyd erwähnte Löslichkeit in Alkalilaugen ist beim Eisen zwar sicher auch vorhanden (Haber), aber doch so viel schwächer entwickelt, dass die in Abschnitt **55** beschriebene Trennung mit Erfolg durchgeführt werden kann.

Alkalikarbonat fällt Ferriion als basisches Karbonat, das durch Wasser — besonders rasch bei höherer Temperatur — in Ferrihydroxyd und Kohlensäure zerlegt wird.

---

[1]) Ohne eine wesentliche Abänderung der Betrachtungsweise zu bewirken, kann man auch annehmen, dass sich ein hydroxylhaltiges Ion, etwa $Fe(OH)_2^{\cdot}$ oder $Fe(OH)^{\cdot\cdot}$, welchem die Farbe zukommt, bildet.

Durch Baryumkarbonat (das in Form einer Aufschlämmung angewendet wird, da es in Wasser schwer löslich ist) wird Ferriion ebenfalls als Hydroxyd gefällt.

Mit Natriumphosphat ($Na_2HPO_4$) giebt Ferriion eine weisse Fällung von Ferriphosphat, das in Essigsäure nicht, dagegen in einer starken (**49**) Säure, wie Salz- und Salpetersäure, löslich ist. Dies erklärt sich dadurch, dass Ferriphosphat in Wasser sehr wenig löslich ist, so dass die daran gesättigte Lösung so wenig Phosphation enthält, dass die Reaktion:

$$[FePO_4] + 3H^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_3PO_4 \qquad (2)$$

mit Essigsäure nicht in erheblichem Umfange stattfindet. Da eine gleich konzentrierte Lösung von Salzsäure etwa 80 mal so viel Wasserstoffion in der Volumeinheit enthält, als Essigsäure, erklärt sich auch die grössere Wirksamkeit (vergl. Abschnitt **128**).

Gegen Natriumacetat verhält sich eine Lösung von Ferriion wie Aluminiumion (**63**).

Mit Kaliumrhodanid giebt Ferriion eine dunkelrote Färbung, welche dem nicht dissociierten Ferrirhodanid eigentümlich ist, wie sich daraus ergiebt, dass der färbende Bestandteil von Äther gelöst wird.

Diese Schlussfolgerung gründet sich auf die Erfahrung, dass Ionen nicht oder nur in äusserst geringem Betrage in andere Lösungsmittel als Wasser oder in den Zustand des Dampfs übergehen.

Dass eine Lösung von Ferrirhodanid indessen ziemlich viel Ferri- oder Rhodanion enthält, ergiebt sich daraus, dass viele Reagenzien, die auf Ferri- oder Rhodanion empfindlich sind (d. h. mit kleinen Konzentrationen von diesen reagieren), die Färbung aufheben, resp. deren Bildung verhindern. Solche der ersten Art sind Ammoniak, Natriumacetat oder Natriumsulfat. Im letzteren Falle bildet sich noch weniger dissociiertes Ferrisulfat. Merkurichlorid bringt die Rotfärbung zum Verschwinden, weil das von dem Ferrirhodanid gebildete Rhodanion mit dem Merkuriion des Merkurichlorids wenig dissociiertes Merkurirhodanid bildet: $2CNS' + Hg^{\cdot\cdot} = Hg(CNS)_2$. Die gleiche Wirkung wie Merkurichlorid hat das Nitrat; hierbei bildet sich gleichzeitig eine Fällung von Merkurirhodanid (vergl. Abschnitt **34**).

Diese Umstände sind für die Anstellung dieser Reaktion auf Ferriion zu beachten, und durch geeignete Zusätze sind die schädlichen Stoffe zu entfernen oder unwirksam zu machen. Bei Gegenwart von Acetat kann das beispielsweise durch Zusatz von Salzsäure erreicht werden. Das System $HCl + NaC_2H_3O_2$ geht bekanntlich mehr oder weniger vollständig in $NaCl + C_2H_4O_2$ über, welches viel weniger Acetion enthält, so dass die Bildung von Ferriacetat eingeschränkt wird, und die rote Farbe des Rhodanids wieder auftritt.

Schwefelwasserstoff reduziert Ferriion zu Ferroion (**51**):

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2S = 2Fe^{\cdot\cdot} + S + 2H^{\cdot}. \qquad (3)$$

Ammoniumsulfid giebt eine schwarze Fällung, welche aus Ferrosulfid und Schwefel besteht. Das vermutlich zunächst gebildete Ferrisulfid zerfällt rasch in Ferrosulfid und Schwefel:

$$Fe_2S_3 = 2FeS + S. \quad (4)$$

Alkalicyanid giebt mit Ferriion eine braunrote Fällung von Ferricyanid, die sich im Überschusse von Alkalicyanid unter Bildung des Ions $Fe(CN)_6'''$ (**148**) löst.

Feste Eisensalze geben beim Erhitzen mit Natriumkarbonat auf der Kohle in der Reduktionsflamme metallisches Eisen, das durch sein Verhalten gegenüber einem Magneten gekennzeichnet werden kann.

Die Farbe, die Eisensalze der Phosphorsalz-, resp. Boraxperle erteilen, hängt von der Menge des gelösten Eisensalzes ab. Nach dem Erhitzen in der Oxydationsflamme ist die Perle gelb bis braun. Beim Abkühlen nimmt sie einen helleren Farbenton an. Die Reduktionsperle ist grünlich gefärbt.

**70. Komplexe Ionen des Eisens.** Wie Aluminiumion, so bilden auch die Ionen des Eisens ausser mit Cyanion mit den Anionen vieler organischer Säuren komplexe Ionen mit auffallend verschiedenen Eigenschaften. Über die in diesen Fällen einzuschlagende Methode wird später berichtet.

So beruht beispielsweise auch die Löslichkeit von Ferro-, resp. Ferrioxalat, das man durch Zusatz von Alkalioxalat zu einer Lösung von Ferro-, resp. Ferriion erhält, auf der Bildung der komplexen Ionen: $Fe(C_2O_4)_2''$, resp. $Fe(C_2O_4)_3'''$ (G. L. 592). Die Auflösung erfolgt nach dem Schema:

$$[FeC_2O_4] + C_2O_4'' = Fe(C_2O_4)_2'', \quad (5)$$

resp.

$$[Fe_2(C_2O_4)_3] + 3C_2O_4'' = 2Fe(C_2O_4)_3''. \quad (6)$$

**71. Hydrolyse.** Die schon wiederholt (**22, 37, 69**) entgegengetretene Erscheinung, dass ein Salz durch Wasser zerlegt (hydrolysiert) wird, während in anderen Fällen keine Anzeichen dafür vorliegen, führt auf die Frage nach dem Zusammenhange dieser Erscheinung mit der Zusammensetzung der Salze. Die Reaktionsschemata, die diese Vorgänge darstellen, lassen erkennen, dass dabei eine Hydroxylverbindung und Wasserstoffion gebildet werden.

Ein anderer Typus dieser Erscheinung tritt bei anderen Salzen entgegen, wie folgendes Beispiel lehrt. Eine Lösung von reinem[1])

---

[1]) Die Reinheit des Kaliumcyanids ist hier besonders betont, um die Vermutung auszuschliessen, dass die alkalische Reaktion mit einer Beimengung in Verbindung stehe.

Kaliumcyanid zeigt bei der Prüfung des Verhaltens gegen Lackmuspapier durchaus nicht die Eigenschaften eines „neutralen" (8) Salzes, vielmehr reagiert es so ausgesprochen alkalisch wie schwache Alkalilauge.

Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse hat gelehrt, dass dies die Folge einer Reaktion mit Wasser ist, nach dem Schema:

$$K^{\cdot} + CN' + H^{\cdot}OH' \rightleftarrows K^{\cdot} + OH' + H^{\cdot}CN' \text{[1]}. \qquad (1)$$

Untersucht man dagegen die Lösungen ähnlich zusammengesetzter Salze (z. B. $KCl$, $KNO_3$, $NaCl$, $BaCl_2$) auf ihre Reaktion gegen Lackmuspapier, so findet man den wesentlichen Unterschied, dass die Lösungen der letzteren neutral reagieren. Dieser auffällige Unterschied, beispielsweise zwischen $KCl$ und $KCN$, steht nun in einem näheren Zusammenhange mit den Eigenschaften der Säuren der Anionen dieser Salze ($HCl$, resp. $HCN$). Von diesen bethätigt der Cyanwasserstoff die spezifischen Säureeigenschaften (**146**) in viel schwächerem Grade als Salzsäure. Dies ist ein Zeichen dafür, dass Cyanwasserstoff erheblich weniger dissociiert ist als Salzsäure.

Eine (nicht zu verdünnte) Lösung von Ammoniumchlorid färbt andererseits blaues Lackmuspapier rot infolge der Umsetzung nach dem Schema:

$$NH_4^{\cdot} + Cl' + H^{\cdot}OH' \rightleftarrows NH_4^{\cdot}OH' + H^{\cdot} + Cl'. \qquad (2)$$

Für das Paar der Salze: $KCl$, resp. $NH_4Cl$ mit verschiedenen Kationen findet andererseits die Beziehung statt, dass die entsprechenden Hydroxylverbindungen $KOH$, resp. $NH_4OH$ Basen von sehr verschiedener Stärke sind. Ammoniumhydroxyd ist die schwächere Base.

Das Ergebnis dieser verschiedenen Beobachtungen besteht also darin, dass ein Salz (abgesehen von der elektrolytischen Dissociation, die auch in diesen Fällen immer stattfindet) durch Wasser dann zersetzt (hydrolysiert) wird, wenn die Hydroxylverbindung des Kations eine schwache Base oder die Wasserstoffverbindung des Anions eine schwache Säure ist. Und zwar zeigt die Lösung im ersten Falle saure, im zweiten alkalische Reaktion.

Das Verhalten der Lösungen verschiedener Salze gegen Lackmuspapier giebt daher auch in diesen und ähnlichen Fällen Auskunft

---

[1]) Über die Bedeutung der Schreibweise $NH_4^{\cdot}OH'$, resp. $H^{\cdot}CN'$ (vergl. Abschnitt **50**). Von der Dissociation des Ammoniumhydroxyds ist hier mit der Absicht abgesehen, um auf diese Weise das Überwiegen des Wasserstoffions (saure Reaktion) anzudeuten.

über den Charakter der Wasserstoff-, resp. Hydroxylverbindungen der betreffenden Anionen, resp. Kationen.

Sind die Base und die Säure beide wenig dissociiert, so findet erst recht Hydrolyse statt (z. B. beim Ammoniumacetat). Die Lösung zeigt dann gegen Lackmuspapier die Reaktion des verhältnismässig stärker dissociierten der entstandenen Stoffe.

Es ist ferner zu betonen, dass, streng genommen, in keinem Falle eine Wechselwirkung mit Wasser unterbleibt. Vielmehr sind auch in den Lösungen von „neutral" reagierenden Salzen, etwa von KCl, die die Ionen $K^{\cdot}$, $Cl'$, $H^{\cdot}$, $OH'$ und die nicht dissociierten Komponenten KCl und $H_2O$ enthalten, endliche Beträge von den aus den vier Ionen ebenfalls kombinierbaren Stoffen KOH und HCl enthalten, doch nur in sehr geringer Konzentration. Es stellt sich in diesem Falle derselbe Zustand her, wie wenn Salzsäure und Kalilauge in entsprechenden Mengen vermischt werden, wobei Wasserstoff- und Hydroxylion zu Wasser zusammentreten, bis zu dem der Dissociation des Wassers entsprechenden Betrage (**50**).

Dass dies im Verhalten gegen Lackmusspapier nicht zur Geltung kommt, hängt ausser mit den sehr kleinen Beträgen der mit Lackmus wirksamen Ionen $H^{\cdot}$, resp. $OH'$, die in der Lösung vorhanden sind, mit der gleich starken Bethätigung von HCl, resp. KOH als Säure, resp. Base zusammen.

Der Unterschied im Verhalten der verschiedenen Salze ist ferner ein Hinweis darauf, dass bei ihrer Entstehung aus den entsprechenden Mengen von Säure und Base nach dem allgemeinen Schema:

$$H^{\cdot} + A' + M^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O + M^{\cdot} + A'. \qquad (3)$$

die Umsetzung in verschiedenem Umfange vollständig erfolgt. Denn die beiden Wege zur Herstellung der Salzlösung: die Auflösung von festem Salze, resp. die Vermischung entsprechender Mengen von Säure und Base müssen wegen der Umkehrbarkeit des Vorgangs (3) zum gleichen Zustande führen. Am vollständigsten erfolgt der Vorgang bei Salzen vom Typus der Alkalichloride oder Nitrate. Am wenigsten vollständig in Fällen, in welchen die Säure (HA) und die Base (MOH) schwache Elektrolyte sind. Dazwischen stehen die Salze, bei denen die Säure oder die Base schwach ist.

## IV. Gruppe.

**72. Das Reagens der vierten Gruppe ist Ammoniumsulfid.** Die Metalle, deren Ionen dadurch gefällt werden, sind Kobalt, Nickel, Mangan und Zink. Es sind das die Ionen, deren Hydroxyde durch Ammoniak nur bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht gefällt werden. Die Verhinderung der Fällung ist jedoch beim Mangan nicht immer vollständig, so dass sich Mangan bisweilen auch als Bestand-

teil der dritten Gruppe vorfindet. Die Fällung des Manganions durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen beruht auf der Bildung von schwer löslichem Manganihydroxyd infolge der Einwirkung von Luftsauerstoff auf Manganohydroxyd (das in der ammoniakalischen Lösung immer vorhanden ist, sobald die Lösung Manganion enthält).

$$2Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2[Mn(OH)_3].$$

Da diese Reaktion nur langsam stattfindet, beobachtet man häufig, dass das Filtrat der dritten Gruppe beim Aufbewahren eine braune Fällung giebt. Diesen Niederschlag kann man dann gemeinsam mit dem zuerst durch Ammoniak erhaltenen untersuchen, oder man löst ihn in etwas Salzsäure und vereinigt die Lösung wieder mit dem Filtrate der dritten Gruppe.

**73. Fällung mit Ammoniumsulfid.** Bei dieser Gruppe ist die Anstellung eines Vorversuchs mit einem Teile vom Filtrate der dritten Gruppe besonders ratsam, da dann die für die weitere Untersuchung erforderliche zeitraubende Entfernung des Ammoniumsulfids bei negativem Ausfalle der Probe umgangen werden kann. Ein nicht selten vorkommender Fehler ist der, dass Zinksulfid dabei übersehen wird, das bisweilen nur einen schwer erkennbaren weissen Schleier bildet. Durch Erwärmen wird die Erscheinung wesentlich deutlicher. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine nur schwach angesäuerte Lösung kann es sich auch im Niederschlage der zweiten Gruppe finden. Gegebenenfalls wird die Lösung der Sulfide in Salpetersäure (**22**), nach Entfernung von $Pb^{\cdot\cdot}$ mit $H_2SO_4$, mit Ammoniumsulfid versetzt; der dadurch erzeugte Niederschlag wird ausgewaschen, mit verdünnter Salzsäure behandelt und nach **75** auf das Verhalten gegen NaOH und $H_2S$ geprüft.

Beim Abfiltrieren des Niederschlags dieser Gruppe macht sich bisweilen der Übelstand geltend, dass das Filtrat und das zum Auswaschen benutzte Wasser braun durchlaufen. Dies ist immer ein Kennzeichen dafür, dass der Niederschlag Nickelsulfid enthält. Diese Erscheinung kann durch Erwärmen mit Ammoniumacetat, das man durch Zusatz von etwas Essigsäure (doch nur so viel, dass die Lösung noch alkalisch reagiert) erzeugt, behoben werden. Meistens tritt schon nach einigen Minuten Zusammenflockung ein, und das Filtrieren geht ohne besondere Störung von statten.

Zum Auswaschen des Niederschlags wird Schwefelwasserstoffwasser benutzt.

**74. Theorie der Fällung dieser Ionen durch Ammoniumsulfid.** Die Erscheinung, dass die Sulfide der Ionen dieser Gruppe nicht schon in der zweiten Gruppe gefällt werden, hängt mit der grösseren Löslichkeit dieser Sulfide und mit der Einschränkung der Konzentration des Schwefelions, einerseits durch die geringe Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs, andererseits durch die gleichzeitig vorhandene Säure (s. Abschnitt 89) zusammen. Die in der Analyse gebräuchliche Gruppierung der Metalle in solche, deren Ionen durch Schwefelwasserstoff, resp. durch Ammoniumsulfid gefällt werden, ist speziell durch die Konzentrationswerte des Schwefelions bedingt, welche in einer unter Atmosphärendruck gesättigten sauren Lösung von Schwefelwasserstoff bestehen. Da die Konzentration des letzteren mit der Gesamtkonzentration des Schwefelwasserstoffs und diese nach dem Gesetze von Henry[1]) mit dem Drucke, unter welchem das Gas steht, ab-, resp. zunimmt, so ergiebt sich, dass bei sonst unveränderten Verhältnissen in der Veränderung des Drucks ein Mittel zur Veränderung der Gruppierung der Metallsulfide besteht. Bei entsprechender Erhöhung der Konzentration des Schwefelwasserstoffs und damit auch der des Schwefelions würde beispielsweise auch Schwefelzink in der zweiten Gruppe aus einer angesäuerten Lösung ausfallen, während umgekehrt Antimon- und Zinnsulfid bei genügender Verminderung der Konzentration des Schwefelwasserstoffs, also beim Einleiten unter sehr vermindertem Drucke nicht oder nur unvollständig gefällt würden.

Ein anderes Mittel zur Veränderung dieser Gruppierung bei unveränderter Konzentration des Schwefelwasserstoffs besteht in der schon früher (28) betonten Veränderung der Konzentration des Wasserstoffions. Zu der dort hervorgehobenen Wirkung des Wasserstoffions addiert sich ferner die sekundäre in gleichem Sinne wirkende Verminderung der Konzentration des Schwefelions (89).

Aus praktischen Gründen ist es nun zweckmässig, an der üblichen Gruppierung festzuhalten und die durch Erhöhung des äusseren Drucks nur schwer erreichbare Vergrösserung der Konzentration des Schwefelions durch ein anderes Mittel zu ersetzen. Dies besteht in der Anwendung eines Salzes des Schwefelwasserstoffs auf Grund der Thatsache, dass die Salze auch schwacher Säuren ziemlich weitgehend dissociiert sind. Im gegebenen Falle wendet man aus diesem Grunde Ammoniumsulfid an.

**75. Trennung der Sulfide.** Der Niederschlag wird auf dem Filter mit sehr verdünnter Salzsäure (ein Volum der Säure vom Platze wird mit etwa dem zehnfachen Volum Wasser verdünnt) übergossen. Dadurch werden Zink- und Mangansulfid gelöst, während auf dem Filter, wenn die Operation hinreichend weit getrieben wurde, gegebenenfalls Kobalt- und Nickelsulfid zurückbleiben. Die salzsaure

[1]) Das Henrysche Gesetz besagt, dass die Sättigungskonzentration eines Gases in einer Flüssigkeit dem Drucke proportional ist, unter welchem das Gas steht. Da das Volum einer gegebenen Gasmenge dem Drucke umgekehrt proportional, resp. die Gasmenge eines gegebenen Raums dem Drucke proportional ist, ergiebt sich das Gesetz auch in der Form, dass zur Sättigung einer bestimmten Flüssigkeitsmenge unter verschiedenen Drucken das gleiche Volum eines Gases nötig ist (vgl. auch G. L. 280).

Lösung wird (zum Vertreiben des gelösten Schwefelwasserstoffs) erwärmt und mit Natronlauge im Überschusse versetzt. Manganohydroxyd fällt dabei als weisser Niederschlag aus, der jedoch bei Luftzutritt rasch in braunes Manganihydroxyd übergeht. Das zunächst ebenfalls weiss ausfallende Zinkhydroxyd löst sich im Überschusse der Alkalilauge unter Bildung des Ions $ZnO_2''$ auf. Von der Gegenwart des letzteren überzeugt man sich daher, indem man in die alkalische, vom Manganniederschlage abfiltrierte Lösung Schwefelwasserstoff einleitet. Der dabei stattfindende Vorgang ist:

$$ZnO_2'' + H_2S = [ZnS] + 2OH'.$$

Durch Erwärmen wird auch hierbei die Abscheidung leichter erkennbar. (An dieser Stelle werden besonders häufig Versehen begangen!)

Der beim Ausziehen mit Salzsäure bleibende schwarze Rückstand wird durch Erwärmen mit einem Gemische von Salz- und Salpetersäure in Lösung gebracht, die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Säure auf dem Wasserbade oder auf dem Ostwaldschen Öfchen fast zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, der noch vorhandene Überschuss von Säure durch Alkalikarbonat neutralisiert. Der dabei entstehende Niederschlag wird in Essigsäure gelöst, und dann wird von einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit dazu gegeben. Dadurch wird Kobaltion in Form von gelbem Kaliumkobaltinitrit (**83**) gefällt. Die Bildung des Niederschlags erfolgt verhältnismässig langsam. Von der Vollständigkeit der Ausfällung des Kobaltions hat man sich daher vor der Prüfung des Filtrats auf Nickel durch erneuten Zusatz von Kaliumnitrit und Essigsäure besonders zu überzeugen. Zur Vermeidung zeitraubender Wiederholung ist es zweckmässig, das Gemisch bis zum anderen Tage stehen zu lassen.

An Stelle der Prüfung mit Nitrit + Essigsäure kann man zur Untersuchung der Lösung auf $Co^{\cdot\cdot}$ auch von dem Verhalten gegen Rhodanion (**83**) Gebrauch machen.

Das kobaltfreie Filtrat wird mit Alkalilauge auf Nickelion geprüft, welches damit eine apfelgrüne Fällung von Nickelhydroxyd giebt. (Erwärmen befördert die Flockung!) Etwaige Zweifel wegen der Farbe des Niederschlags können durch einen Versuch mit der Phosphorsalzperle behoben werden. Zur Prüfung auf Nickelion in Gegenwart von Kobaltion siehe auch Abschnitt **84**.

**76. Kobalt- und Nickelsulfid.** Die zur Trennung dieser beiden Sulfide von Mangan- und Zinksulfid benutzte Thatsache, dass erstere von verdünnter

Salzsäure nicht oder nur äusserst wenig[1] gelöst werden, wie die Erscheinung, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Salzsäure etwas angesäuerte Lösung eines Kobalt- oder Nickelsalzes keine Fällung entsteht, weisen darauf hin, dass die bisherige Betrachtungsweise auf Grund der Umkehrbarkeit des Vorgangs:

$$M^{\cdot\cdot} + H_2S \rightleftarrows [MS] + 2H^{\cdot}$$

für diesen Fall unzureichend ist. Denn man müsste aus der Nichtfällbarkeit in saurer Lösung auf die Löslichkeit dieser Sulfide in Säuren oder aus der thatsächlichen Unlöslichkeit auf die Fällbarkeit schliessen. Wie nun aber die Beobachtung zeigt, ergeben sich Widersprüche zwischen den wirklichen Verhältnissen und den Forderungen der Theorie, die viele andere Thatsachen umfasst. Die Erklärung dieses Widerspruchs besteht darin, dass das gefällte Kobalt- oder Nickelsulfid gewisse Eigenschaften besitzt, die von denen anderer Sulfide abweichen. Diese Eigenschaften hängen anscheinend mit einer Veränderung des Sulfids zusammen, die chemischer oder physikalischer Natur sein kann, und die nur in dem Sinne erfolgt, dass sich die weniger lösliche Form aus der löslicheren bildet. Die bisherige Kenntnis der Eigenschaften dieser Sulfide lässt über die näheren Verhältnisse noch nicht entscheiden. Es soll nur erwähnt werden, dass mit der Annahme einer physikalischen Veränderung, speziell der Umwandlung der Sulfide in grössere Teile von kleinerer Gesamtoberfläche, die oben erwähnte Erscheinung, dass Nickelsulfid sich bisweilen nicht im festen Zustande abscheidet, obwohl die Bedingungen für seine Bildung bestehen, vermutlich vereinbar ist.

**77. Kolloide.** Der mehrmals schon erwähnte Kunstgriff, die Abscheidung gewisser Niederschläge (Hydroxyde oder Sulfide) durch Erwärmen deutlicher wahrnehmbar zu machen, hat einen gemeinsamen Grund. In allen diesen Fällen handelt es sich um Stoffe, deren Löslichkeitsverhältnisse nicht nur durch die Temperatur, sondern in erheblichem Masse durch den Zustand der Verteilung beeinflusst werden, so dass also die Löslichkeit bei einer gegebenen Temperatur auch von dem Verteilungszustande abhängig ist. Diese Abhängigkeit äussert sich nun immer so, dass der feinere Verteilungszustand mit grösserer Oberfläche reichlicher löslich ist als der gröbere. Deshalb richten sich die in der Praxis zur Abscheidung derartiger Stoffe gebräuchlichen Mittel auf die Herstellung eines gröberen Verteilungszustands. In wirksamer Weise wird das durch Erwärmen oder durch Zusatz gewisser anderer Stoffe erreicht.

Mit Bezug auf die Wirkung der letzteren kommen chemische Umsetzungen, die häufig die Ursache zu gesetzmässiger Änderung der Löslichkeit eines Stoffs z. B. der Oxalate in Säuren (vergl. Abschnitt 62) sind, nicht oder richtiger, nicht in der Hauptsache in Betracht. Vielmehr handelt es sich dabei um noch ziemlich unaufgeklärte Wirkungen, die namentlich Salzen und Säuren unabhängig von ihrer chemischen Natur eigentümlich sind, und die sich sowohl bei

---

[1]) Thatsächlich lässt sich immer, besonders bei längerer Berührung des Sulfids mit Salzsäure, eine gewisse Löslichkeit beobachten. Es ist aus diesem Grunde zweckmässig, den durch Alkalilauge aus dieser Lösung erhaltenen Niederschlag zur Vermeidung von Verwechselungen des etwa gefällten Kobalt- oder Nickelhydroxyds mit Manganhydroxyd durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf letzteres (56) zu prüfen.

der Abscheidung des festen Stoffs wie bei der Auflösung geltend machen. Indessen ist ein deutlicher Zusammenhang der Wirkungsweise mit der Wertigkeit der Bestandteile unverkennbar vorhanden.

Beim Auswaschen derartiger Niederschläge (beispielsweise von Arsentrisulfid) mit Wasser beobachtet man, dass das ablaufende Wasser klar durchläuft, sich dagegen trübt, sobald es zu der vom Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit gelangt, die Salze enthält. Letztere bewirken die Fällung des vom Wasser aufgelösten Kolloids. Die Stoffe, deren Lösungen eine so erhebliche Beeinflussung ihres Zustands von der Steigerung der Temperatur und von gewissen Zusätzen erkennen lassen, werden Kolloide und ihre Lösungen kolloidale genannt. Die Mittel zur Beseitigung der störenden Eigenschaften ergeben sich aus dem hier Mitgeteilten; für die Auswahl der Salze ist nur zu beachten, dass man solche wählt, die sich in anderer Beziehung nicht weiter hinderlich erweisen. Die Eigenschaften, kolloidale Lösungen zu bilden, trifft man hauptsächlich bei Stoffen, die im amorphen Zustande ziemlich beständig sind.

Den Kolloiden werden die Krystalloide gegenübergestellt. Bei den Lösungen dieser Stoffe beobachtet man zwar auch einen Zusammenhang der Löslichkeit mit dem Grade der Verteilung[1]), dagegen tritt die so auffällige Beeinflussung der Löslichkeit durch Salze und Säuren (abgesehen von den später (**90**) zu erwähnenden gesetzmässigen Einflüssen anderer Art) nicht auf. Eine besondere Eigentümlichkeit der Kolloide ist das Fehlen der Eigenschaft, durch tierische Häute zu diffundieren (vergl. Ostwald, Grundl. d. analyt. Chem. III. Aufl. S. 25).

## Reaktionen der Ionen der vierten Gruppe.

**78. Mangan.** Mangan zeigt in seinen Verbindungsverhältnissen noch grössere Mannigfaltigkeit als das Chrom. In den verschiedenen Wertigkeitsstufen ist es zwei-, drei-, vier-, sechs- und siebenwertig (s. **164**). Für die analytische Chemie ist jedoch die Kenntnis der Eigenschaften des Manganoions und seiner Beziehungen zu den anderen Wertigkeitsstufen ausreichend. Mit Bezug auf die letzteren gilt auch hier, dass die Eigenschaft, Kationen zu bilden, bei den höheren Stufen zurücktritt, während dagegen die, sauerstoffhaltige Anionen zu bilden, mehr in den Vordergrund tritt. Zu den Versuchen eignet sich eine Lösung des Chlorids ($MnCl_2 . 4H_2O$) oder des Sulfats ($MnSO_4 . 4H_2O$); bisweilen enthält Mangansulfat mehr Wasser, da es verschiedene Hydrate zu bilden vermag), die $^1/_{20}$ Mn im Liter enthält. Die Lösungen von Manganion sind blassrosa gefärbt.

Alkalilauge fällt aus Lösungen des Manganoions weisses Hydr-

---

[1]) Auf ein sehr auffälliges Beispiel des Zusammenhangs der Eigenschaften eines Stoffs und der Verteilung wurde schon früher (**33**) hingewiesen. Für Quecksilberoxyd ist nachgewiesen worden, dass das gelbe aus kleineren Teilen besteht und leichter löslich ist als das rote (Ostwald).

oxyd, das sich unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft rasch bräunt.

Ammoniak fällt das Hydroxyd nur unvollständig, weil die Konzentration des Hydroxylions im ammoniakalischen Lösungen nicht genügend hohe Beträge annimmt, um die Reaktion:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2OH' = [Mn(OH)_2] \quad (1)$$

in solchem Umfange zu geben, dass nur noch sehr wenig Manganion in der Lösung bliebe. Ein besonderer Umstand, der diese Umsetzung einschränkt, ist der, dass dabei Ammonsalz entsteht, welches stark dissociiert ist. $NH_4^{\cdot}$ schränkt als gleichzeitiges Dissociationsprodukt des Ammoniaks:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH', \quad (2)$$

die Dissociation des letzteren nach **89** und damit die zur weiteren Fällung des Manganions erforderliche Bildung von Hydroxylion ein. Somit hängt die Unvollständigkeit der Fällung nicht nur unmittelbar mit der geringen Dissociation des gelösten Ammoniaks, sondern auch mittelbar mit einer Verminderung der letzteren durch Vermehrung der Konzentration des Ammoniumions zusammen. Bei genügender Steigerung der letzteren durch Auflösen von Ammonsalz in Ammoniak unterbleibt die Fällung ganz, wenn die Lösung nicht zu lange mit Luft in Berührung bleibt (**72**). Dieser Umstand ist für die absichtliche Verhinderung der Fällung der Ionen dieser Gruppe durch Ammoniak in der dritten Gruppe massgebend.

Mit Alkalikarbonat giebt Manganion eine Fällung von weissem Karbonat.

Mit Natriumphosphat und Ammoniumchlorid entsteht eine weisse Fällung von Manganammoniumphosphat, das bei längerem Erwärmen in rosa gefärbte Blätter übergeht. Da der Niederschlag in Säuren leicht löslich ist, und bei der Fällung nach dem Schema:

$$HPO_4''{}^{1)} + NH_4^{\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} \rightleftarrows [MnNH_4PO_4] + H^{\cdot} \quad (3)$$

Wasserstoffion entsteht, so muss, wenn es auf vollständige Abscheidung ankommt, das letztere neutralisiert werden. Dazu wird zweckmässig Ammoniak benutzt.

Mangansulfid ist von den Sulfiden dieser Gruppe am leichtesten löslich und wird demgemäss (**68.** 3) schon durch Essigsäure zersetzt.

---

[1]) Das gewöhnliche Natriumphosphat ist Dinatriumhydrophosphat $Na_2HPO_4$. Es ist im wesentlichen nach dem Schema:

$$Na_2HPO_4 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + HPO_4'' \quad (4)$$

und letzteres in genz geringem Betrage in $H^{\cdot} + PO_4'''$ dissociiert, so dass die obige Formel das Wesentliche ausdrückt (vergl. Abschnitt **129**).

Das durch Ammoniumsulfid gefällte Mangansulfid ist fleischfarben, bei längerer Berührung mit dem Fällungsmittel ändert es seine Farbe und wird grün. Die damit verbundene Veränderung in der Zusammensetzung ist noch nicht sicher aufgeklärt.

Eine zur Prüfung auf Manganion vielfach benutzte Methode (Volhard) besteht in der Überführung in das wegen seiner intensiven roten Farbe leicht erkennbare Permanganation durch Erhitzen einer Lösung mit Bleisuperoxyd und verdünnter Salpetersäure. Der Vorgang erfolgt nach dem Schema: (5)

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + 2HMnO_4.$$

Die Probe ermöglicht allerdings die Erkennung kleiner Mengen von Manganion, doch kommt in Betracht, dass konzentrierte Salpetersäure und Chlorion (von etwa anwesenden Chloriden) mit Permanganation reagieren und daher die Zuverlässigkeit der Probe einschränken.

**79. Feste Manganverbindungen** geben beim Erhitzen auf der Kohle mit Natriumkarbonat in der Reduktionsflamme graue Metallmassen.

Die Borax- und Phosphorsalzperle sind in der Oxydationsflamme violett, nach dem Erhitzen in der Reduktionsflamme farblos.

**80. Die Beziehungen des Manganoions zu den Verbindungen höherer Wertigkeitsstufen** können hier nur angedeutet werden, weil durch die grosse Zahl der letzteren die Verhältnisse ziemlich verwickelt sind.

Neutrale Lösungen von Manganoion sind bei Luftzutritt ziemlich unbeständig, es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, und die Lösung nimmt saure Reaktion an. Saure Lösungen sind dagegen beständiger. Diese Verhältnisse finden ihre Erklärung, wenn man für den Vorgang folgendes Schema zu Grunde legt:

$$2Mn^{\cdot\cdot} + O + 5H_2O = 2[Mn(OH)_3] + 4H^{\cdot}. \qquad (1)$$

Die Haltbarkeit angesäuerter Lösungen lässt vermuten, dass der Vorgang auch im entgegengesetzten Sinne verlaufen kann. Damit erklärt sich auch die Thatsache, dass die Oxydation durch Sauerstoff bei Gegenwart von Alkalihydroxyd so wesentlich rascher verläuft. Die unmittelbare Neutralisation des Wasserstoffions ist die Bedingung für die fortschreitende Umsetzung.

Durch andere Oxydationsmittel, wie Chlor, Brom oder Wasserstoffperoxyd, findet bei Gegenwart eines Stoffs, welcher Wasserstoffion bindet, — Alkalilauge — die Bildung von Dioxyd statt, woraus geschlossen werden kann, dass auch hierbei der Vorgang durch ein ähnliches Schema zum Ausdrucke gebracht wird.

Die höchsten Verbindungsstufen des sechs- und siebenwertigen Mangans erhält man nach dem in der Analyse (**56**) gebräuchlichen Verfahren zur Prüfung auf Manganverbindungen. Die Lösungen, die Permanganation enthalten, halten sich zwar ziemlich lange, doch stehen sie zu zahlreichen anderen Stoffen im Verhältnisse von Oxydationsmitteln (**52**). Permanganat ist eines der typischen Oxydationsmittel.

Bei den Umsetzungen erfährt es verschiedene Veränderungen, wenn die Reaktion in saurer oder alkalischer Lösung stattfindet. Bei Gegenwart von W a s s e r s t o f f i o n entsteht daraus M a n g a n o i o n, in a l k a l i s c h e r L ö s u n g D i o x y d, von dem in Übereinstimmung damit oben gesagt wurde, dass es sich aus Manganoion bei Gegenwart von Sauerstoff, Brom oder Wasserstoffperoxyd bildet. Die allgemeinen Schemata für die Reduktion des Permanganations in saurer Lösung sind resp.:

$$MnO_4' + 8H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 8H_2O + 5(^{\cdot}) \tag{2a}$$

$$2MnO_4' + 6H^{\cdot} + 2H_2O = 2Mn^{\cdot\cdot} + 10OH. \tag{2b}$$

In alkalischer Lösung erfolgen gegebenenfalls die Vorgänge:

$$MnO_4' + 2H_2O = [MnO_2] + 4OH' + 3(^{\cdot}) \tag{3a}$$

$$MnO_4' + H^{\cdot} + H_2O = [MnO_2] + 3OH. \tag{3b}$$

Dieselben ergeben, dass ein Verbindungsgewicht $MnO_4'$ in saurer Lösung fünf, in alkalischer drei Verbindungsgewichte eines Stoffs oxydieren kann, der eine positive Ladung aufnimmt oder eine negative abgiebt. Die Schemata 2b, resp. 3b lassen erkennen, dass ein Verbindungsgewicht $MnO_4'$ an einen anderen Stoff, der Hydroxyle aufnehmen kann, in saurer Lösung fünf Verbindungsgewichte OH, in alkalischer drei abgeben kann.

Mit Bezug auf das Verständnis dieser Formeln sei an die frühere (**9**) Bemerkung erinnert, dass bei einem Vorgange stets eine gleiche Zahl positiver wie negativer Ionen entsteht oder verschwindet. Ein „richtiges“, d. h. den thatsächlichen Verhältnissen entsprechendes Reaktionsschema muss daher auf jeder Seite der Gleichung ebensoviele positive wie negative Ladungen enthalten, nicht aber auf der einen Seite z. B. soviele positive Ladungen wie auf der anderen.

Der scheinbare Widerspruch in den obigen Gleichungen gegen die erste Forderung erklärt sich dadurch, dass die Ionen, die keine erheblichen Konzentrationsänderungen erfahren, fortgelassen sind.

Bei Berücksichtigung dieses Umstands muss eine Reaktionsgleichung dann immer der Bedingung genügen, dass auf der einen Seite ein ebenso grosser Überschuss an positiven oder negativen Ladungen ist, wie auf der anderen. In Schema (2a) ist z. B. links ein Überschuss von sieben positiven Ladungen ($8H^{\cdot} - MnO_4'$) vorhanden und ebenso auf der rechten Seite ($Mn^{\cdot\cdot} + 5^{\cdot}$). Es sei noch besonders vor der Vorstellung gewarnt, dass bei dem Vorgange die fünf elektrischen

Ladungen frei werden; sie werden nur verfügbar, wenn ein Stoff da ist, der positive Ladungen aufnehmen oder negative abgeben kann.

Zur Erlernung der Anwendung dieser Schemata formuliere man die Oxydation von Ferro- zu Ferriion, von Oxalsäure zu Kohlendioxyd und Wasser von Nitrit zu Nitrat, Sulfit zu Sulfat, Jodwasserstoff zu Jod in saurer, die Oxydation von Äthylalkohol ($C_2H_6O$) zu Aldehyd ($C_2H_4O$), resp. Essigsäure ($C_2H_4O_2$) in alkalischer Lösung.

Zur Erläuterung dieser Aufgabe bei Verbindungen, bei denen die Veränderung der Zahl der Ladungen nicht so durchsichtig ist, sei der Fall der Oxydation der Oxalsäure näher betrachtet: Ein Verbindungsgewicht Oxalsäure ($C_2H_2O_4$) giebt bei der Wechselwirkung mit Permanganat zwei Verbindungsgewichte Kohlendioxyd und ein Verbindungsgewicht Wasser, woraus folgt, da:

$$2CO_2 + H_2O - C_2H_2O_4 = O, \quad (4)$$

dass ein Verbindungsgewicht Oxalsäure ein Verbindungsgewicht Sauerstoff braucht. Beachtet man, dass ein O zwei Hydroxylen entspricht, nach dem Schema: $O + H_2O = 2OH$, so ergiebt sich (nach 2b), dass zwei Verbindungsgewichte $MnO_4'$ fünf Verbindungsgewichte Oxalsäure oxydieren. Die Formel ist demnach:

$$2MnO_4' + 6H^{\cdot} + 5C_2H_2O_4 = 2Mn^{\cdot\cdot} + 8H_2O + 10CO_2. \quad (5)$$

**81. Zink.** Das Zink bildet in seinen Verbindungsverhältnissen ein Gegenstück zu Mangan, insofern von ihm nur Salze bekannt sind, in denen es zweiwertig ist. Zinkion ist farblos. Zu den Versuchen wird zweckmässig eine Lösung von Zinksulfat ($ZnSO_4.7H_2O$; $^1/_{20}$ Verbindungsgewicht auf ein Liter) verwendet, dessen Darstellung im nächsten Abschnitte angegeben ist.

Alkalilauge und Ammoniak fällen aus einer Lösung Zinkion als $Zn(OH)_2$, das im Überschusse der Fällungsmittel löslich ist. Die Auflösung in Alkalilauge erfolgt infolge der Dissociation nach dem Schema:

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows ZnO_2'' + 2H^{\cdot}. \quad (1)$$

Die Löslichkeit in Ammoniak hängt mit der Bildung von Zinkammoniakionen $Zn(NH_3)_n^{\cdot\cdot}$[1]) zusammen, wie sich daraus ergiebt, dass Zinkoxyd auch ohne die Gegenwart von Ammonsalzen in Ammoniak löslich ist. Immerhin scheint sich die Gegenwart von entsprechenden Mengen Ammonsalz, wie sie bei der Fällung des Zinkhydroxyds mit Ammoniak entstehen, durch Vermehrung der Löslichkeit geltend zu machen.

Alkalikarbonat fällt basisches Zinkkarbonat.

Kaliumcyanid fällt weisses Zinkcyanid $Zn(CN)_2$, das sich im Überschusse infolge Bildung des Ions $Zn(CN)_4''$

$$[Zn(CN_2)] + 2CN' = Zn(CN)_4'' \quad (2)$$

[1]) n ist eine ganze Zahl, mit der Konzentration des Ammoniaks in der Lösung jedoch veränderlich (siehe auch G. L. 630).

löst. Die Lösung desselben zeigt daher nicht, resp. nur in sehr abgeschwächtem Grade die Eigenschaften des Zinkions.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinksulfat wird Zinksulfid nur unvollständig gefällt (vgl. Abschnitt 28), dagegen praktisch vollständig bei Zusatz von Natriumacetat.

Feste Zinkverbindungen geben beim Reduzieren auf der Kohle metallisches Zink, das bei dieser Temperatur rasch verdampft. Der Dampf bildet bei Berührung mit Sauerstoff viel schwerer flüchtiges Zinkoxyd, so dass sich in der Nähe der erhitzten Stelle ein weisser Beschlag absetzt.

In der Phosphorsalz- und Boraxperle lösen sich Zinksalze farblos auf.

**82. Die Darstellung von Zinksulfat** geschieht durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure, wobei sich, wie das Reaktionsschema: $Zn + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2$ erkennen lässt, Wasserstoff entwickelt. Granuliertes Zink wird in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Wenn die Entwickelung von Wasserstoff infolge Verarmung an Säure nachlässt, wird das Tempo der Reaktion durch Erwärmen vergrössert. Es ist zu beachten, dass bei Annäherung einer Flamme an die Mündung des Kolbens leicht Explosionen eintreten können, da Gemenge von Wasserstoff und Luft explosiv sind. In einiger Entfernung ist jedoch die Vermischung des Wasserstoffs mit Luft schon so weit erfolgt[1], dass die Gefahr einer Explosion viel kleiner ist. Deshalb kann das Erwärmen auf dem Wasserbade bei langsamerer Entwickelung ohne Bedenken vorgenommen werden.

Die erhaltene Lösung von Zinksulfat wird schliesslich vom ungelösten Zink abfiltriert, auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut (das ist das Zeichen, dass die Lösung bei der Temperatur des Wasserbads an Zinksulfat gesättigt ist) eingedampft und dann zum Abkühlen an einen geeigneten Ort gestellt. Dabei scheidet sich ein grosser Teil des gelösten Salzes ab, da Zinksulfat bei Zimmertemperatur erheblich weniger löslich ist. Die Krystallmasse wird dann auf einem Trichter mit Filtrierplatte gesammelt, die anhängende Säure wird durch mehrmaliges Begiessen mit Wasser und rasches

---

[1]) Die Explosionsgefahr hängt mit dem Verhältnisse zusammen, in welchem Sauerstoff und Wasserstoff in dem betreffenden Raume vorhanden sind, derart, dass es eines bestimmten Mindestgehalts an Wasserstoff bedarf, damit ein Gemisch bei lokaler Erwärmung explodiert, d. h. damit sich die Reaktion der Wasserbildung über das ganze Gemisch rascher ausbreitet, als die Ableitung der bei der Reaktion gebildeten Wärme durch die Umgebung erfolgt.

Absaugen entfernt. Die Krystalle werden dann zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Vor der Benutzung zu den oben beschriebenen Versuchen ist die Reinheit des Präparats festzustellen. Dies geschieht durch Prüfen je einer Probe, die zu dem Zwecke in etwas Wasser gelöst wird, mit Schwefelwasserstoff (**19**) und Ammoniak. Gegebenenfalls sind die festgestellten Verunreinigungen auf dieselbe Weise aus der ganzen Menge zu entfernen.

**83. Kobalt.** Kobalt bildet neben zahlreichen komplexen Ionen zwei- und dreiwertige Kationen, von denen besonders die ersteren für die Analyse Bedeutung haben. Indessen sind die Eigenschaften des Kobaltiions mit Bezug auf die Reaktionen zur Trennung der Kobalt- und Nickelsalze ziemlich wesentlich.

Zu den Versuchen kann eine Lösung des Chlorids ($CoCl_2 . 6H_2O$), Nitrats [$Co(NO_3)_2 . 6H_2O$] oder des Sulfats ($CoSO_4 . 7H_2O$) — $^1/_{20}$ Verbindungsgewicht auf ein Liter — benutzt werden. Die Lösung giebt mit: Alkalilauge einen rosenroten Niederschlag von Kobaltohydroxyd. Bei unzureichenden Mengen von Alkali bilden sich zunächst blau gefärbte basische Salze, die beim Erwärmen und bei Anwendung eines Überschusses von Alkalilauge in Hydroxyd, resp. Oxyd übergehen.

Durch Einwirkung von Luftsauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln geht das rote Hydroxyd in braunes Kobaltihydroxyd über. In sehr konzentrierten Lösungen von Alkalihydroxyd löst sich Kobaltohydroxyd mit intensiv blauer Farbe[1]), doch ist die Eigenschaft, Anionen $CoO_2''$ zu bilden, ziemlich schwach entwickelt, so dass die Auflösung nur bei sehr konzentrierten Lösungen zu beobachten ist, wie auch die blauen Lösungen beim Verdünnen missfarbiges Hydroxyd abscheiden.

Mit Ammoniak giebt die Lösung ebenfalls eine Fällung von basischem Salze, die sich bei entsprechendem Zusatze von Ammonsalzen zu einer roten, in einem Überschusse von Ammoniak zu einer schmutzig gelbgrünen Flüssigkeit löst. Der erstere Vorgang steht mit der Verminderung der Dissociation des Ammoniumhydroxyds durch Ammonsalze (**89**), der zweite mit der Bildung komplexer Kobaltammoniakkationen (G. L. 623) in Zusammenhang. Meistens addieren sich die beiden Umstände.

---

[1]) Auf diese Thatsache ist in neuerer Zeit von Donath (Zeitschr. f. analyt. Chem. **40**, 137) wieder hingewiesen worden.

Die schon in Abschnitt **75** erwähnte Fällung von Kobaltion als Kaliumkobaltinitrit findet immer statt, wenn eine Lösung gleichzeitig Kalium-, Kobalt-, Nitrit- und Wasserstoffion (letzteres in kleiner Konzentration) enthält. Die Beteiligung der verschiedenen Ionen wird durch das Schema:

$$Co^{\cdot\cdot} + NO_2' + 2H^{\cdot} = Co^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O + NO \qquad (1)$$

zum Ausdrucke gebracht, die, in Worten ausgedrückt, darin besteht, dass Kobaltoion zu Kobaltiion oxydiert wird. Die nötige positive Ladung liefert Wasserstoffion, wenn gleichzeitig Nitrition vorhanden ist, welches damit $NO + H_2O$ bildet. Das Kobaltiion bildet mit Kalium- und Nitrition den schwer löslichen, charakteristischen Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit, von der Zusammensetzung $K_3Co(NO_2)_6$. Die Lösung dieses Salzes enthält neben den Ionen $K^{\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ und $NO_2'$ auch das komplexe Kobaltinitrition $Co(NO_2)_6'''$, dessen Bildung durch das Schema:

$$Co^{\cdot\cdot} + 7NO_2' + 2H^{\cdot} = Co(NO_2)_6''' + NO + H_2O \qquad (1b)$$

unmittelbar zum Ausdrucke gebracht wird.

In der Thatsache, dass ein Verbindungsgewicht Kobaltiion ein Verbindungsgewicht Nitrition zu seiner Bildung und sechs zur Fällung nach der Zusammensetzung des Niederschlags benötigt, findet die früher angegebene Vorschrift, eine konzentrierte Lösung des Nitrits zu verwenden, ihre Erklärung. Bei Anwendung von Natriumnitrit bleibt die Fällung aus, da das Natriumkobaltinitrit leicht löslich ist.

Dagegen giebt eine Lösung von Kobaltion, die mit Natriumnitrit und Essigsäure kurze Zeit gestanden hat, sogleich eine Fällung, wenn die Lösung eines Kaliumsalzes zugesetzt wird. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Oxydation des Kobaltoions zu Kobaltiion, resp. die Bildung des komplexen Kobaltinitritions unabhängig von der Gegenwart des Kations vom Nitrit ist.

Da die Erhöhung der Konzentration der Stoffe, die bei einem Vorgange verschwinden, immer in dem Sinne wirkt, dass sich eine grössere Menge von den Reaktionsprodukten bildet, erscheint es nach dem obigen Schema zweckmässig, zur Vermehrung der Bildung des Kobaltiions auch die Konzentration des Wasserstoffions möglichst zu vergrössern. Diese ganz logische Folgerung hat aber nicht den erwarteten Erfolg. Und zwar deshalb nicht, weil sich dann, da salpetrige Säure eine schwache Säure ist, viel undissociierte salpetrige Säure bildet, die sich nach Schema (2) Abschnitt **155** zersetzt. Damit ist also eine Verkleinerung der Konzentration des Nitritions verbunden, und der angestrebte Vorteil wird dadurch mehr als kompensiert. Aus dem Grunde wird Essigsäure benutzt. Es soll damit jedoch nicht gesagt werden, dass diese Art der Ausführung die zweckmässigste ist.

Ein recht auffälliger Unterschied besteht nach Vogel auch im Verhalten von Kobalt- und Nickelion gegen Rhodanide. Kobaltoion giebt damit eine rosa gefärbte Lösung, die bei Zusatz von Alkohol blau wird.

Dieselbe Erscheinung tritt auch mit anderen Alkoholen, z. B. Methylalkohol auf. Bei Zusatz von Amylalkohol, der mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbar ist und deshalb eine besondere Schicht bildet, färbt sich die amylalkoholische Schicht tiefblau. Da Nickelsalze diese Reaktion nicht geben, bietet diese Erscheinung ein bequemes Mittel, um Kobaltion neben Nickelion zu kennzeichnen. Merkuriion beeinträchtigt die Erscheinung aus den in Abschnitt (69) angegebenen Gründen.

Die Anwendung von Amylalkohol kann man auch umgehen, indem man eine geringe Menge einer gegebenen Lösung, die auf Kobalt- und Nickelion geprüft werden soll, zur Trockne verdampft, dann Alkohol und tropfenweise Ammoniumrhodanidlösung hinzufügt. Es ist in diesem Falle ratsam, wenn keine Blaufärbung auftritt, durch Vermehrung der Alkoholmenge einen etwaigen Überschuss von Wasser, der das Auftreten der Blaufärbung verhindern kann, zu kompensieren. Die auf die Ermittelung der näheren Verhältnisse[1]) dieser Erscheinung gerichteten Versuche lassen vermuten, dass die blaue Farbe einem Doppelsalze von der Zusammensetzung $K_2Co(CNS)_4$, resp. $(NH_4)_2Co(CNS)_4$ eigentümlich ist, welches in Wasser ionisiert ist. Mit der Ionisation ist Verschwinden der blauen Farbe verbunden.

Dieses sehr sinnfällige Verhalten der Kobaltsalze wird auch als Reagens auf Alkohol benutzt[2]).

Mit Alkalicyanid giebt die Lösung von Kobaltoion eine rotbraune Fällung von Kobaltocyanid, die sich in überschüssigem Alkalicyanid mit brauner Farbe löst, wobei sich das komplexe Ion $Co(CN)_6''''$ bildet. Dieses ist jedoch sehr unbeständig und geht bei Gegenwart von Oxydationsmitteln beispielsweise bei Zutritt von Luftsauerstoff in das hellere, gleich zusammengesetzte Ion $Co(CN)_6'''$ über, nach dem Schema:

$$2\,Co(CN)_6'''' + O + H_2O = 2\,Co(CN)_6''' + 2\,OH'. \qquad (2)$$

Das Kobalticyanion ist wesentlich beständiger als das Kobaltocyanion, wie sich daraus ergiebt, dass die gelbe Lösung beim Ansäuern keine Fällung (erst nach langer Zeit eine Trübung) giebt, was beim Kobaltocyanid der Fall ist.

Die Thatsache, dass bei Zusatz von Brom und Kalilauge keine Fällung von Kobaltihydroxyd eintritt, bildet eine Bestätigung dafür dass die Lösung von Kobalticyanion kein Kobaltoion mehr enthält.

---

[1]) Rosenheim und Cohn, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1111 (1900); Treadwell, Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 108 (1901).

[2]) F. Morrel, Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 251 (1877).

Bei unvollständiger Oxydation, also bei Gegenwart von Kobaltocyanion, ist das allerdings der Fall.

Kobaltsulfid fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure oder neutrale Lösung eines Kobaltsalzes nur dann einigermassen vollständig aus, wenn Natriumacetat dazu gegeben wird. Zu den früher (**75**) angegebenen Löslichkeitsverhältnissen ist hinzuzufügen, dass das Kobaltsulfid auch in konzentrierter Salpetersäure löslich ist.

Auf der Kohle geben Kobaltsalze bei der Reduktion graues Metall. Der Phosphorsalz- und Boraxperle erteilen Kobaltsalze eine intensive blaue Farbe, welche nur bei langer Reduktion infolge Abscheidung von metallischem Kobalt grau wird.

**84. Nickel.** Nickel bildet ebenfalls zwei Oxydationsstufen, doch ist die Überführung des Nickeloions in das Nickeliion erheblich schwerer durchzuführen (d. h. es werden dazu stärkere Oxydationsmittel benötigt) als beim Kobalt. Die folgenden Erörterungen beziehen sich auf die Eigenschaften des Nickeloions.

Eine zu den folgenden Versuchen geeignete Lösung erhält man durch Lösen $^1/_{20}$ Verbindungsgewichts von Nickelchlorid ($NiCl_2 . 6H_2O$), -nitrat ($Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$) oder -sulfat ($NiSO_4 . 7H_2O$) zu einem Liter Wasser. Nickeloion ist intensiv grün gefärbt.

Die Lösung giebt mit Alkalilauge einen apfelgrünen Niederschlag von Nickelohydroxyd, das durch Brom und Alkalilauge in schwarzes Nickelihydroxyd übergeht. Durch welche Formel wird der Vorgang beschrieben?

Ammoniak fällt ebenfalls grünes Hydroxyd, das sich in einem Überschusse zu einer blauen Flüssigkeit löst, die komplexe Nickelammoniakkationen von der Zusammensetzung $Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, resp. $Ni(NH_3)_6^{\cdot\cdot}$ (G. L. 625) enthält.

Ammoniak, welches viel Ammonsalz enthält, fällt Nickelion nicht; dabei macht sich neben der Komplexbildung die Wirkung der Dissociationsverminderung des Ammoniumhydroxyds durch Ammonsalze (**78**) geltend.

Alkali- und Ammoniumkarbonat fällen grünes Karbonat, das im Überschusse von letzterem löslich ist.

Nickelion giebt mit Alkalicyanid eine grüne Fällung von Nickelcyanid, welche sich im Überschusse des Cyanids zu einer gelben Flüssigkeit löst, die hauptsächlich das Ion $Ni(CN)_4''$ enthält (vgl. dazu Abschnitt **81**). Diese Lösung enthält fast kein Nickelion mehr,

wie daraus hervorgeht, dass sie mit Kalilauge und Ammoniumsulfid keine Niederschläge giebt. Dagegen giebt sie beim Erwärmen mit Bromlauge (Brom und Kalilauge) schwarzes Nickelihydroxyd.

**Auf dieses Verhalten gründet sich ein Verfahren zur Prüfung einer Lösung auf Nickelion bei Gegenwart von Kobaltion. Die praktische Ausführung desselben besteht darin, dass zu einer gegebenen Lösung so viel Kaliumcyanid gegeben wird, dass der entstandene Niederschlag wieder verschwindet. Ein kleiner Überschuss über die zur Auflösung des Niederschlags eben benötigte Menge ist für die Bildung des beständigeren Anions $Co(CN)_6'''$ (83) förderlich, ein grösserer Überschuss ist aber für die Bildung von $Ni(OH)_3$, falls die Lösung Nickelion enthält, ein Hindernis, da dann eine grosse Menge Brom angewendet werden muss. Die Cyanidlösung wird nach einigem Stehen unter bisweiligem Schütteln durch Eingiessen in heisse Bromlauge auf Nickel geprüft. Bei sehr kleinen Mengen von Nickel entsteht statt der Fällung eine Bräunung.**

Auf Nickelion ist besonders die Probe mit Kaliumsulfokarbonat sehr empfindlich. Eine ammoniakalische Lösung eines Nickelsalzes giebt mit dieser Lösung eine braunrote, im auffallenden Lichte fast schwarze Flüssigkeit. Bei geringem Nickelgehalte wird die Flüssigkeit nur rosenrot.

**Die zu diesem Zwecke benötigte Lösung von Kaliumsulfokarbonat stellt man sich nach Braun [Z. f. analyt. Chem. 7, 346 (1868)] in folgender Weise her. Von einem gegebenen Volum Kalilauge, welche ein Verbindungsgewicht KOH im Liter enthält, wird die Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, darauf mit der anderen Hälfte vermischt und das Gemisch mit $^1/_{25}$ des Volums Schwefelkohlenstoff unter öfterem Umschütteln schwach erwärmt. Die dunkelorangerote Lösung wird vom Schwefelkohlenstoff abgegossen. Die Flüssigkeit ist vor Luftzutritt zu schützen.**

Nickelsulfid verhält sich wie Kobaltsulfid; es ist, wie dieses, auch in konzentrierter Salpetersäure löslich; vgl. Abschnitt **75**.

Feste Nickelverbindungen geben beim Reduzieren auf der Kohle graues Metall.

Der Phosphorsalz- und Boraxperle erteilen Nickelsalze in der Oxydationsflamme eine braunrote Farbe, die beim Abkühlen heller wird. In der Reduktionsflamme wird die Boraxperle infolge Abscheidung von metallischem Nickel grau.

### V. Gruppe.

**85. Entfernen des Ammoniumsulfids** aus dem Filtrate von der vierten Gruppe (**73**). Vor der Fällung mit dem Reagens dieser Gruppe — Ammoniumkarbonat — ist aus dem Filtrate von der vierten Gruppe gegebenenfalls das Ammoniumsulfid zu entfernen. Zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit einige Zeit unter Zusatz von Essigsäure erwärmt. Dabei entweichen Ammoniak und Schwefelwasserstoff, während sich

gleichzeitig Schwefel abscheidet, von dem vor der Prüfung auf die fünfte Gruppe abfiltriert wird.

Die Entfernung von Ammoniumsulfid durch Erwärmen der Lösung erklärt sich dadurch, dass die Ionen $2NH_4^{\cdot}$ und $S''$ mit Wasser Ammoniumhydroxyd und Schwefelwasserstoff bilden. Da die Produkte dieser Umsetzung:

$$2NH_4^{\cdot} + S'' + 2H_2O = 2NH_4OH + H_2S$$

bei Zufuhr von Wärme direkt ($H_2S$) oder unter Zerfall: $NH_4OH = NH_3 + H_2O$ in den Dampfzustand übergehen, so dass die durch die Umsetzung gebildeten Mengen immer wieder verschwinden, kann die Gesamtmenge des Ammoniumsulfids auf diesem Wege vertrieben werden. Der Zusatz von Essigsäure wirkt durch Neutralisation (50) des Ammoniaks im gleichen Sinne.

Bei gelbem Ammoniumsulfid bilden sich die den Ionen $S_n''$ entsprechenden Wasserstoffverbindungen $H_2S_n$, die beim Eindampfen Schwefel abscheiden.

**86. Fällung mit Ammoniumkarbonat**[1]. Das Filtrat nach Abschnitt **85**, resp., wenn die Lösung keine Ionen der vierten Gruppe enthielt, nach Abschnitt **51** wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat versetzt, bis keine weitere sichtbare Vermehrung einer Fällung eintritt. Baryum-, Calcium- oder Strontiumion werden als Karbonate gefällt:

$$\underbrace{Ba^{\cdot\cdot} + 2Cl'} + \underbrace{2NH_4^{\cdot} + CO_3''} \rightleftarrows [BaCO_3] + \underbrace{2NH_4^{\cdot} + 2Cl'}$$

Der Niederschlag wird erst nach einigen Minuten abfiltriert. Bisweilen werden bei der Fällung der Karbonate Fehler begangen, die auf der unvollständigen Fällung der Ionen dieser Gruppe beruhen, und die darin ihren Grund haben, dass die Reaktion auch im umgekehrten Sinne verlaufen kann. Davon kann man sich überzeugen, indem man eine geringe Menge eines der Karbonate mit der Lösung eines Ammonsalzes erwärmt. Bei Anwendung einer entsprechenden Menge des letzteren geht schliesslich alles in Lösung.

Die Erklärung für diese Thatsache besteht darin, dass eine Lösung, die die Ionen des Ammoniumkarbonats enthält, immer in gewissem Betrage Ammoniak und Kohlendioxyd gemäss der Umsetzung:

$$2NH_4^{\cdot} + CO_3'' \rightleftarrows 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

bildet. Da die letzteren Stoffe beim Erwärmen flüchtig sind, wird die Reaktion bis zum praktisch vollständigen Verbrauche des Karbonations verlaufen. Ist durch Verminderung der Konzentration des Karbonations das Gleichgewicht mit Bezug auf das feste Karbonat (das das Karbonation liefert) gestört, so löst sich wieder neues Karbonat auf; dies wird so lange der Fall sein, als noch genügend Ammoniumion vorhanden ist. Daraus folgt, dass die Gegenreaktion sich um so erheblicher

---

[1]) Über die Zusammensetzung und die Dissociationsverhältnisse des Ammoniumkarbonats, die in Wirklichkeit etwas verwickelter sind als hier angenommen wird, s. G. L. 403 und 515.

geltend machen wird, je grösser die Konzentration des Ammoniumions ist. Wenn daher im Laufe der Analyse eine zu starke Anreicherung des Ammoniumions eingetreten ist, so wird die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in einer Porzellanschale geglüht (Ammonsalze verdampfen dabei) und dann in Wasser nötigenfalls unter Zusatz von etwas Säure gelöst. Zu der ammoniakalisch gemachten Lösung wird nur dann Ammoniumchlorid gegeben, wenn durch Ammoniak schon eine Trübung eintritt, was auf die Gegenwart von Magnesiumion (**102**) hindeutet.

Ebenso ist längeres Erwärmen ein Umstand, der die Gegenreaktion befördert. Dennoch ist es zweckmässig, das Erwärmen nicht ganz zu unterlassen, weil die Karbonate zunächst amorph[1]) ausfallen und erst in Berührung mit der Flüssigkeit in den krystallinischen, schwerer löslichen Zustand übergehen, besonders da dieser Vorgang erfahrungsgemäss rascher verläuft, wenn der Niederschlag mit einer heissen Lösung in Berührung ist. Dazu ist aber Erwärmen unmittelbar vor der Fällung meistens vollkommen hinreichend. Gegen Täuschungen, die dieses Verfahren bedingen kann, schützt man sich leicht, indem man das Filtrat darauf untersucht, ob es beim Erwärmen eine weitere Fällung giebt.

**87. Trennung von Baryum, Calcium und Strontiumkarbonat.** Die Karbonate werden ausgewaschen und in Essigsäure gelöst. Es ist sehr wesentlich, dass nicht Salz- oder Salpetersäure an Stelle der Essigsäure benutzt wird, da dadurch die Grundlage für einen Fehler geschaffen wird, dessen Besprechung erst später (**98**) erfolgen kann. Von der Lösung in Essigsäure wird zunächst ein kleiner Teil mit Kaliumbichromat geprüft, und für den Fall, dass ein Niederschlag entsteht, wird die ganze Menge der Flüssigkeit mit dem Reagens versetzt, bis durch die rotgelbe Farbe des Filtrats angedeutet wird, dass ein Überschuss davon vorhanden ist. Der gelbe Niederschlag ist Baryumchromat.

Aus der rotgelben Lösung werden (nach Erwärmen) Strontium- und Calciumion wieder mit Ammoniumkarbonat gefällt, die Karbonate abfiltriert und ausgewaschen. Der Niederschlag wird dann in verdünnter Salzsäure gelöst und ein Teil dieser Lösung oder der essigsauren — wenn diese überhaupt kein $Ba^{..}$ enthält — mit Gipswasser (d. i. eine gesättigte Lösung von Calciumsulfat) vermischt. Bei

[1]) Der Zustand der Abscheidung hängt mit der Bildung des Niederschlags derart zusammen, dass bei langsamer Entstehung die Bedingungen für die Entstehung des schwerer löslichen Zustands günstiger sind. Davon kann man sich überzeugen, indem man eine Lösung von Calciumion das eine Mal ohne, das andere Mal unter gleichzeitigem Zusatze von Ammoniumchlorid durch Ammoniumkarbonat, fällt. Im letzteren Falle tritt die Fällung viel langsamer ein und ist krystallinisch. Bei dem anderen Versuche tritt sogleich eine amorphe, voluminösere Abscheidung ein, die sich nach kurzer Zeit in die schwerer lösliche Form umwandelt (vergl. G. L. 215).

Gegenwart von Strontiumion tritt eine Fällung von Strontiumsulfat ein. Die Bildung dieser Fällung nimmt jedoch längere Zeit in Anspruch, so dass die Prüfung der Lösung daraufhin, ob ein Niederschlag entstanden ist, erst nach mehrstündigem Stehen vorzunehmen ist.

Enthält die Lösung Strontiumion, so wird der grössere Rest der salzsauren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einer Lösung von Natrium- oder Ammoniumsulfat gefällt. Dadurch werden $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ bis zu der (dem Überschusse von $SO_4''$ entsprechenden **90**) Sättigungsgrenze an $SrSO_4$, resp. $CaSO_4$ ausgefällt. Auch hierbei ist zu beachten, dass die Abscheidung der Sulfate nicht unmittelbar nach der Entstehung einer sichtbaren Fällung beendet ist, und dass dementsprechend der Niederschlag zur weiteren Behandlung des Filtrats nicht sogleich von der flüssigen Phase getrennt werden darf. Vielmehr erweist es sich als zweckmässig, 20 bis 30 Minuten bis zum Filtrieren zu warten[1]). Das Filtrat davon wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und mit einigen Tropfen einer Lösung von Ammoniumoxalat versetzt. Eine dabei entstehende Fällung ist Calciumoxalat.

Die Fällung mit $SO_4''$ kann unterbleiben, wenn die Prüfung auf $Sr^{\cdot\cdot}$ mit Gipswasser negativ ausfällt. Die Prüfung auf $Ca^{\cdot\cdot}$ wird dann in derselben Weise ausgeführt.

Ein anderes Verfahren der Trennung von $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ beruht darauf, dass beim Ausziehen der festen Chloride mit absolutem Alkohol $BaCl_2$ praktisch vollständig zurückbleibt. Die alkoholische Lösung wird abgedampft, und die Chloride werden durch Abdampfen mit Salpetersäure in Nitrate übergeführt. Die Trennung von Strontium- und Calciumnitrat wird mit Alkohol ausgeführt, welcher nur das letztere löst. Die Ausführung dieser Methode setzt jedoch mehr Erfahrung und Übung voraus, als durch qualitative Versuche erreicht werden kann. Aus diesem Grunde wird von der genaueren Beschreibung abgesehen.

**88. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Elektrolyte.** Die Anwendung des Gesetzes der Massenwirknng auf den Dissociationsvorgang von Salzen wird sich als besonders nutzbringend erweisen, weil dadurch die Grundlagen für einen Begriff erlangt werden, der viele Erscheinungen exakter darzustellen gestattet.

Wie in Abschnitt 49 auseinandergesetzt wurde, stehen die Ionen eines

---

[1]) Die unvollständige Abscheidung der Sulfate kann Täuschungen in Bezug auf Calciumion bedingen, insofern als auch Strontiumion mit Oxalation einen Niederschlag giebt, der dann für Calciumoxalat gehalten wird.

Stoffs mit dem nichtdissociierten Teile im Verhältnisse der gegenseitigen Umwandelbarkeit, was für den Fall der Dissociation des Natriumchlorids durch das Schema:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$

zum Ausdrucke gebracht wurde. Nach dem Ausdrucke (2) des Abschnitts 29 muss sonach zwischen den Konzentrationen der Ionen und der des nichtdissociierten Natriumchlorids die Beziehung:

$$\frac{C_{Na^{\cdot}} \times C_{Cl'}}{C_{NaCl}} = k \qquad (1)$$

bestehen.

Es soll nun zunächst die Frage behandelt werden, welchen Einfluss die Verdünnung einer Lösung, in der vorher Gleichgewicht bestand, auf das n-fache Volum auf das Gebilde ausüben, d. h., welche Veränderungen die Verdünnung zur Folge haben wird. Durch die Vergrösserung des Volums auf das n-fache werden unter der Voraussetzung, dass keine Umsetzung in dem einen oder anderen Sinne stattfindet, die Konzentrationen auf den n-ten Wert sinken, also resp.:

$$\frac{C_{Na^{\cdot}}}{n}, \ \frac{C_{Cl'}}{n} \text{ und } \frac{C_{NaCl}}{n}$$

betragen. Das Massenwirkungsgesetz muss nun auch nach der Verdünnung gelten, d. h. es muss:

$$\frac{\frac{C_{Na^{\cdot}}}{n} \times \frac{C_{Cl'}}{n}}{\frac{C_{NaCl}}{n}} = k \qquad (2)$$

sein. Nun können die beiden Gleichungen unmöglich gleichzeitig erfüllt sein, demgemäss kann der vorausgesetzte Zustand nach der Verdünnung kein Gleichgewichtszustand sein. Vielmehr muss sich, damit Gleichgewicht eintritt, eine Umsetzung abspielen, deren Sinn sich aus der Gleichung (2) ergiebt. Damit der Quotient $\frac{C_{Na^{\cdot}} \times C_{Cl'}}{n \times C_{NaCl}}$ den Wert von k annimmt, müssen $\frac{C_{Na^{\cdot}}}{n}$ und $\frac{C_{Cl'}}{n}$ grösser, $\frac{C_{NaCl}}{n}$ kleiner werden, d. h. der undissociierte Teil muss sich zu einem gewissen Betrage freiwillig weiter in die Ionen spalten. Diese Folgerung steht mit den wirklichen Verhältnissen insofern vollkommen im Einklange, als alle Elektrolyte in verdünnteren Lösungen verhältnismässig weiter in Ionen gespalten sind als in konzentrierteren. Der verhältnismässige Zuwachs der Dissociation entzieht sich, wenn die Lösung schon sehr weitgehend verdünnt ist, indessen der Beobachtung infolge des Umstands, dass der Elektrolyt dann praktisch vollständig in die Ionen zerfallen ist. Die nähere Beschreibung der zur quantitativen Prüfung dieser Verhältnisse dienenden Methoden findet sich in Ostwald: „Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 390 u. ff., zusammengestellt.

**89. Der Einfluss anderer Stoffe** lässt sich ebenfalls vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes beurteilen. Danach muss die unabhängige Veränderung der Konzentration jedes Stoffs, der in irgend einer Weise mit einem der Dissociationsprodukte oder dem nichtdissociierten Teile reagiert, das Gleichgewicht stören und eine Umsetzung bewirken. So kann beispielsweise der früher (55) angedeutete, die Dissociation des Ammoniumhydroxyds vermindernde Einfluss von Ammonsalzen oder der gleichartige von Acetaten auf die Dissociation der Essigsäure klarer verstanden werden. Für eine Lösung von Ammoniak von

gegebener Konzentration, welche neben Ammoniak ($NH_3$), Ammoniumhydroxyd ($NH_4OH$) und die Ionen $NH_4^{\cdot}$ und $OH'$ enthält, besteht zwischen den letzteren eine Beziehung von der Art, dass:

$$C_{NH_4^{\cdot}} \times C_{OH'} / C_{NH_4 \cdot OH} = k.$$

Die Werte von $C_{NH_4^{\cdot}}$ und $C_{OH'}$ sind entsprechend der geringen Dissociation ziemlich klein, und demgemäss hat auch k einen kleinen Wert. Wird nun in die Lösung gleichzeitig etwas Ammonsalz gebracht, so setzt sich der Wert der Konzentration des Ammoniumions aus denen von der Dissociation des Ammoniumhydroxyds und des Ammonsalzes herrührenden zusammen; der Quotient hätte also, wenn sich keine Veränderung abspielte, einen zu hohen Wert. Zwischen Ammoniumhydroxyd und den Ionen kann daher nicht Gleichgewicht bestehen, sondern es muss sich Ammoniumhydroxyd aus den Ionen bilden, bis die angedeutete Beziehung erfüllt ist. Da nun Ammonsalze sehr stark in die Ionen zerfallen sind, so dass der Wert von $C_{NH_4^{\cdot}}$ durch einen geringen Zusatz von Salz verhältnismässig stark vergrössert wird, so muss der Einfluss derselben auf die Dissociation des Ammoniumhydroxyds sehr ausgesprochen sein.

In derselben Weise wie das Ammonsalz das Gleichgewicht des Ammoniumhydroxyds mit seinen Ionen beeinflusst, besteht auch das reziproke Verhältnis. Allerdings verändert Ammoniak die Dissociation von Ammonsalzen entsprechend seiner geringfügigen verhältnismässigen Dissociation zu einem viel geringeren Betrage, so dass diese Wirkung praktisch ausser Betracht gelassen werden kann.

Die Erörterung des Einflusses von Acetaten auf die Dissociation der Essigsäure soll dem Leser überlassen bleiben.

Die Wirkung eines Salzes auf die Dissociation einer Säure oder Base mit dem gleichen Anion oder Kation ist nun keineswegs auf diese Fälle beschränkt, sie äussert sich vielmehr bei allen mittelstarken und schwachen Säuren und Basen. Ein schon früher (74) erwähnter Fall ist die Verminderung der Dissociation des (an sich schon wenig dissociierten) Schwefelwasserstoffs durch stärker dissociierte Säuren wie Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure.

**90. Einfluss anderer Stoffe auf die Löslichkeit.** In sehr anschaulicher Weise tritt die Beeinflussung des Dissociationsgleichgewichts ein, wenn in die gesättigte Lösung eines Salzes ein Stoff mit einem gleichen Ion gebracht wird. So beobachtet man beispielsweise beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorid eine Abscheidung von festem Salze.

Statt dessen kann man zu der Lösung von Kaliumchlorid auch etwas konzentrierte Salzsäure geben. Obwohl hier die Bedingungen ungünstiger sind, da erst die der Volumvermehrung entsprechende Menge KCl gebildet werden muss, ehe Übersättigung und Abscheidung eintritt, gelingt der Versuch ebenfalls. Andere Versuche, die dieselben Verhältnisse veranschaulichen, sind die Fällung von Baryumchlorid aus einer konzentrierten Lösung durch Salzsäure oder von Baryumnitrat durch Salpetersäure. Ein besonders lehrreiches Beispiel ist die Thatsache, dass eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorat der obigen Erörterung entsprechend, mit einer gesättigten Lösung, sowohl von Kaliumchlorid wie von Natriumchlorat eine Fällung von Kaliumchlorat giebt. Dies ist eine Folge der Vergrösserung der Konzentration einmal des $K^{\cdot}$-Ions, das andere Mal des $ClO_3'$-Ions.

Diese Erscheinung ist eine notwendige Folge der Veränderung der Dissociation des Kaliumchlorids in dem Sinne, dass sich infolge der Vergrösserung der Konzentration des Chlorions durch die aufgelöste Salzsäure undissociiertes Salz bildet. Da die Lösung gesättigt, d. h. mit festem Kaliumchlorid im Gleichgewicht war, so muss die Bildung von nichtdissociiertem Salze zu einer Abscheidung[1]) führen; denn in einer gesättigten Salzlösung hat die Konzentration des nicht dissociierten Teils einen bestimmten Wert. Die Überschreitung derselben bedingt einen Vorgang, der wieder zu einem Gleichgewichtszustande führt: hier, die Abscheidung von festem Salze. Daraus ergiebt sich also, dass die in der Volumeinheit der gesättigten Lösung enthaltene Gesamtmenge eines Salzes durch Salze mit einem gleichen Ion häufig stark vermindert wird.

Diese Thatsache lässt erkennen, dass der Wert der Löslichkeit für bestimmte Temperatur ziemlich unbestimmt ist, wenn darunter die in der Volumeinheit enthaltene Gesamtmenge, die sich aus dem dissociierten und dem nichtdissociierten Teile des gelösten Salzes zusammensetzt, verstanden wird. Dabei ist die Löslichkeit des nichtdissociierten Teils für einen gegebenen Stoff eine bestimmte Grösse, und die Veränderlichkeit des Werts der Gesamtlöslichkeit hängt damit zusammen, das die Konzentration der von dem Salze selbst gelieferten Ionen durch die gleichzeitige Anwesenheit eines der Ionen (aber von einem anderen Salze) vermindert wird.

Die Verhältnisse werden durch folgende Überlegung noch durchsichtiger. Bezeichnet man etwa die Konzentrationen[2]) der Ionen ($Cl'$, $K^{\cdot}$) eines binären (d. h. in zwei Ionen zerfallenden) Salzes ($KCl$) und des undissociierten Teils in der gesättigten Lösung mit resp. $a_0$, $b_0$ und $c_0$, so besteht nach dem Massenwirkungsgesetze (allerdings unter gewissen Einschränkungen) die Beziehung:

$$a_0 \times b_0 = k . c_0, \qquad (1)$$

wobei $a_0 = b_0$[3]) ist. Die Löslichkeit mit Bezug auf die Gesamtmenge beträgt:

$$L_0 = c_0 + a_0. \qquad (2)$$

$c_0$ ist die konstante Löslichkeit des undissociierten Teils.

---

[1]) Das blosse Bestehen der Übersättigung bedingt allerdings noch keine freiwillige Abscheidung, vielmehr sind dafür noch Umstände massgebend, die an besonders augenfälligen Beispielen noch näher besprochen werden sollen (vergl. Abschnitt 100).

[2]) D. s. die in Verbindungsgewichten ausgedrückten Mengen in der Volumeinheit (1 Liter oder 1 ccm).

[3]) Das Verständnis dieser Thatsache bereitet häufig Schwierigkeiten, weshalb hier auf den in Rede stehenden Fall noch näher eingegangen werden soll. Die beim Verdampfen eines Liters einer an Kaliumchlorid bei 18° gesättigten Lösung gefundene Menge Kaliumchlorid betrage m Gramm. Die Löslichkeit in Verbindungsgewichten beträgt dann: $m/74{\cdot}60$. Es soll nun weiter die den wirklichen Verhältnissen ziemlich entsprechende Annahme gemacht werden, dass in der Lösung 70% davon dissociiert sind, so dass also $0{\cdot}30 \times m\,g$ undis-

Bei Gegenwart eines zweiten Salzes, etwa von HCl, mit einem gleichen Ion Cl', mögen die dem Gleichgewichte entsprechenden Konzentrationen der von dem ersten Stoffe KCl gelieferten Ionen $a_1$ und $b_1$, die Konzentration des von dem zweiten Stoffe gebildeten gleichen Ions $a_2$ betragen. Nach dem Massenwirkungsgesetze ist dann:

$$(a_1 + a_2) . b_1 = k c_0. \quad (3)$$

$a_1$ hat nach (1) und (3) notwendig einen kleineren Wert als $a_0$, ebenso $b_1$ als $b_0$. Die Gesamtlöslichkeit beträgt:

$$L_1 = a_1 + c_0. \quad (4)$$

Der Unterschied in der Gesamtlöslichkeit ohne und bei Gegenwart eines Salzes mit einem gleichen Ion ist nach (2) und (4) dem Unterschiede der Konzentrationen der von dem Salze gebildeten Ionen gleich:

$$L_0 - L_1 = a_0 - a_1 = b_0 - b_1. \quad (5)$$

**91. Löslichkeitsprodukt**[1]. Die obigen Erörterungen ergeben, dass für die Löslichkeit eines Salzes in einer Lösung, die ein anderes Salzes mit einem gleichen Ion enthält, die Konzentration des letzteren für die des ersteren von grosser Bedeutung ist. Und zwar äussert sich der Einfluss so, dass die Konzentrationen der von dem einen Salze gebildeten Ionen mit wachsenden Werten der Konzentration des von dem anderen Salze vorhandenen gleichen Ions abnehmen, und dass dementsprechend die Verminderung der Löslichkeit des einen Salzes mit Vermehrung der Menge des anderen grösser wird.

Der Wert von $k c_0$, auf dessen Unveränderlichkeit bei bestimmter Temperatur sich diese Folgerungen gründen, wird als Löslichkeitsprodukt bezeichnet, und man versteht darunter (nach Gleichung 1. 90) den Wert des Produkts der Ionenkonzentrationen in der gesättigten Lösung eines Salzes.

---

sociiertes und $0.70 \times m$ g dissociiertes Kaliumchlorid vorhanden sind. Die $0.70 \times m$ g des letzten setzen sich aus $0.70 \times m \times \frac{39.15}{74.60}$ g Kaliumion und $0.70 \times m \, g \frac{35.45}{74.80}$ g Chlorion zusammen. — Um zu den Konzentrationen $a_0$, $b_0$ und $c_0$ zu gelangen, sind die Mengen in Grammen durch die Verbindungsgewichte zu dividieren. Es ist also:

$$a_0 = \frac{0.70 \times m \times 39.15}{74.60 \times 39.15},$$

$$b_0 = \frac{0.70 \times m \times 35.45}{74.60 \times 35.45},$$

$$c_0 = \frac{0.30 \times m}{74.60}.$$

Daraus folgt:

$$a_0 = b_0 = \frac{0.70 \times m}{74.60}, \quad (1)$$

$$L_0 = \frac{m}{74.60} = a_0 + c_0 = b_0 + c_0. \quad (2)$$

[1]) Siehe ferner Ostwald, Grundl. d. analyt. Chem. 3 Aufl. S. 72.

Man kann daher gesättigte Lösungen von Elektrolyten oder Salzen auch als solche definieren, in denen das Produkt der Ionenkonzentrationen, das „Konzentrationsprodukt“ gleich dem Löslichkeitsprodukt ist. In untersättigten (6) Lösungen ist das Konzentrationsprodukt kleiner, in übersättigten dagegen grösser als das Löslichkeitsprodukt.

Eine besondere Bedeutung erlangt das Löslichkeitsprodukt für den Fall sehr schwer löslicher Stoffe. Bei diesen ist der nichtdissociierte Teil $c_0$ in der gesättigten Lösung (wie in fast allen stark verdünnten Lösungen 88) so klein im Verhältnisse zu $a_0$, dass die Löslichkeit:

$$L_0 = a_0 = b_0, \tag{6}$$

gleich der Konzentration von einem der Ionen gesetzt werden kann. Dann kann nämlich nicht nur der Unterschied in der Löslichkeit in reinem Wasser und bei Gegenwart eines Salzes mit einem gleichen Ion, sondern unmittelbar die in der Volumeinheit gelöste Menge nach dem Werte von $a_2$ geschätzt werden.

Dies lehrt im besonderen die Betrachtung der Gleichung (3). Bei sehr schwer löslichen Salzen und bei einem Überschusse des Salzes mit dem gleichen Ion kann $a_1$ gegen $a_2$ vernachlässigt werden, so dass Gleichung (3) die Gestalt:

$$a_2 . b_1 = k c_0 \tag{7}$$

annimmt, d. h., die Konzentration der von dem schwer löslichen Salze gebildeten Ionen ($a_1 = b_1$) ist der Konzentration des (durch die Gegenwart des zweiten Salzes) im Überschusse vorhandenen Ions umgekehrt proportional.

Dies führt auf das für die Ausfällung schwer löslicher Salze wichtige Resultat, dass die Anwendung eines Überschusses von dem als Fällungsmittel dienenden Salze beispielsweise von HCl für $Ag^{\cdot}$ oder von $H_2SO_4$ für $Sr^{\cdot\cdot}$ vollständigere Ausfällung des Silber-, resp. Strontiumions herbeigeführt wird; denn mit Vergrösserung der Konzentration von HCl, resp. $H_2SO_4$ wächst auch die der Ionen $Cl'$, resp. $SO_4''$, die die Löslichkeit vom AgCl, resp. $SrSO_4$ vermindern. In gewissen Fällen, beispielsweise in sehr auffälliger Weise beim Silbercyanid (11), bildet aber die Vermehrung der Konzentration des Fällungsmittels ein Hindernis für vollständige Ausfällung. Als Ursache dieser Erscheinung wurde schon oben ein bestimmter Vorgang zwischen dem als Fällungsmittel dienenden Cyanion und dem gefällten Silbercyanid angegeben. Die Abweichung von der soeben erwähnten Löslichkeitsbeeinflussung führt daher häufig zur Auffindung neuer Vorgänge. In anschaulicher Weise wird die Bedeutung des Löslichkeitsprodukts durch die am Kaliumperchlorat (G. L. 451) durchgeführte Rechnung illustriert.

Wie eine einfache Überlegung lehrt, hat das Löslichkeitsprodukt für binäre Elektrolyte die Bedeutung einer Konzentration zur zweiten Potenz, für Elektrolyte, die bei der Dissociation in n Ionen zerfallen, die Bedeutung einer Konzentration zur n-ten Potenz. Dies ergiebt sich aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissociation beispielsweise des Baryumchlorids, das nach dem Schema:

$$BaCl_2 \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$$

in Ionen zerfällt. Doch soll diese Ableitung, wozu die bisher benutzten Hilfsmittel ausreichend sind, zur Übung dem Leser überlassen bleiben.

**92. Trennung von Strontium- und Calciumion.** Die in Abschnitt 87 erwähnte Prüfung einer Lösung, die diese beiden Ionen enthalten kann, auf $Sr^{\cdot\cdot}$ mit einer Lösung von Calciumsulfat hat den Nachteil, dass die Fällung von $SrSO_4$ sehr langsam erfolgt. Das ist deshalb der Fall, weil die Konzentration des $SO_4''$-Ions in einer an Calciumsulfat gesättigten Lösung ziemlich klein ist, und daher das Konzentrationsprodukt von $Sr^{\cdot\cdot}$ und $SO_4''$ unter den üblichen Verhältnissen nur in beschränktem Masse grössere Werte als das Löslichkeitsprodukt des Strontiumsulfats annimmt. Das nächstliegende Mittel zur Abhilfe dieses Umstands bestände in der Verwendung einer an $SO_4''$-Ion reicheren Lösung ($Na_2SO_4$ oder $H_2SO_4$). Doch ist dieses Mittel aus dem Grunde auszuschliessen, weil dann auch die Bedingungen für die Fällung von Calciumsulfat, das für Strontiumsulfat gehalten werden kann, bestehen.

Thatsächlich bestehen häufig schon die Bedingungen für die Bildung eines Niederschlags von Calciumsulfat, d. h. die Flüssigkeit ist in Bezug auf dieses übersättigt, wenn zu einer Lösung, die Calciumion in den üblichen Konzentrationen enthält, eine *gesättigte* Lösung von Calciumsulfat gegeben wird, da *das Löslichkeitsprodukt schon im Fällungsmittel* erreicht und die Verminderung der Konzentration durch Vermischen mit der zu untersuchenden Lösung meistens geringfügiger ist, als die Vergrösserung durch den Gehalt an Calciumion. Dass trotzdem keine Fällung eintritt, hängt damit zusammen, dass die Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von Calciumsulfat nur unerheblich ist, und dass unter diesen Umständen der freiwillige Übergang in den Gleichgewichtszustand erhebliche Verzögerungen erfahren kann. Ein sicher wirkendes Mittel zur Aufhebung eines Übersättigungszustands, dessen Anwendung hier aber absichtlich vermieden wird, besteht im Einbringen einer geringen Menge des Stoffs, mit Bezug auf welchen die Lösung übersättigt ist; vgl. Abschnitt 104.

## Reaktionen der Ionen der fünften Gruppe.

**93.** Calcium, Strontium und Baryum bilden nur zweiwertige und farblose Kationen. Die Bildung komplexer Ionen findet unter den in der Analyse gebräuchlichen Bedingungen nicht in nachweisbarem Umfange statt, so dass die Eigenschaften der Ionen dieser Metalle leicht zu merken sind.

Die stärkere Ausbildung des Kationencharakters kommt auch darin zum Ausdrucke, dass die Hydroxyde dieser Metalle Lösungen geben, die die spezifischen Baseneigenschaften zeigen. Die basischen Wirkungen der Lösungen werden allerdings durch die geringe Löslichkeit der Hydroxyde eingeschränkt.

**94. Calcium.** Zu den Versuchen wird am einfachsten eine Lösung $^1/_{20}$ Verbindungsgewichts Calciumchlorid ($CaCl_2 + 6H_2O$)[1] oder Calciumnitrat [$Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$] in einem Liter Wasser verwendet.

---

[1]) Vom Calciumchlorid giebt es mehrere Hydrate, das mit $6H_2O$ ist unter den gewöhnlichen Verhältnissen das beständigste (G. L. 526). Über die Herstellung siehe Abschnitt 95.

Die Lösung von Calciumion giebt mit Alkalilauge eine weisse Fällung von $Ca(OH)_2$, mit Ammoniak dagegen nicht, weil letzteres bei gleicher molekularer Gesamtkonzentration viel weniger Hydroxylion enthält, so dass der Wert des Löslichkeitsprodukts nicht erreicht wird. — Dagegen tritt in einer ammoniakalischen Lösung nach einigem Stehen bei Zutritt von Luft häufig Fällung ein. Der Niederschlag ist jedoch nicht das Hydroxyd, sondern das Karbonat. Davon kann man sich leicht überzeugen, indem man den Niederschlag abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure übergiesst. Dabei tritt Zersetzung und bei hinreichend grossen Mengen Aufbrausen infolge des Entweichens von Kohlendioxyd ein. Die zur Bildung des Niederschlags erforderliche Kohlensäure wird aus der Luft, die in Laboratorien hinreichende Mengen von Kohlendioxyd enthält, aufgenommen.

Alkalikarbonate geben mit der Lösung eine Fällung von schwer löslichem Calciumkarbonat, das beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder in Lösung geht. Dies beruht auf der Thatsache, dass das von dem Calciumkarbonat gebildete $CO_3''$-Ion durch die Umsetzung: $CO_3'' + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,HCO_3'$
verbraucht wird, so dass sich beständig neues Karbonat auflöst, solange Kohlendioxyd vorhanden ist. Das entsprechende Salz $Ca(HCO_3)_2$ ist im festen Zustande nicht bekannt. Bei dem Versuche, es durch Eindampfen der Lösung zur Abscheidung zu bringen, findet die entgegengesetzte Reaktion und damit Fällung von $CaCO_3$ statt.

Mit den Lösungen von Sulfaten und mit verdünnter Schwefelsäure giebt Calciumion einen Niederschlag von Calciumsulfat.

Mit einer Lösung von $Na_2HPO_4$ giebt Calciumion eine weisse Fällung, die in Essigsäure löslich ist, mit Ammoniumoxalat einen Niederschlag von Calciumoxalat, der in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, dagegen in Essigsäure so gut wie nicht (richtiger gesagt, nur in erheblich grösseren Mengen von Essigsäure) löslich ist.

Bringt man einen Tropfen einer Calciumsalzlösung an einer Platindrahtöse zum Verdampfen und den Rückstand zum Glühen, so nimmt die Flamme eine gelbe Färbung an.

Beim Glühen von festen Calciumverbindungen mit Soda auf der Kohle entsteht weisses, bei den erreichbaren Temperaturen nicht schmelzbares Oxyd.

**95. Darstellung von Kohlendioxyd und Calciumchlorid.** Das im Laboratorium benötigte Kohlendioxyd wird aus dem in der Natur als Kreide, Marmor oder Kalkstein vorkommenden Calcium-

karbonat gewonnen. Dies geschieht entweder durch Erhitzen des trockenen Karbonats oder durch Zersetzen mit Säure.

Beim Erhitzen findet die Reaktion:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

statt. Da Calciumoxyd praktisch nicht flüchtig ist, ist das einzige flüchtige Produkt das Kohlendioxyd. Diese Reaktion kann auch im entgegengesetzten Sinne erfolgen, wie sich daraus ergiebt, dass Calciumoxyd beim Liegen in einem Raume, der Kohlendioxyd enthält, in Karbonat übergeht. Der Sinn der Umsetzung in einem Raume, welcher diese drei Stoffe enthält, hängt von dem Drucke ab, unter dem das Kohlendioxyd steht.

Für jede Temperatur giebt es einen bestimmten Wert des Drucks, bei welchem Gleichgewicht besteht (d. h. keine Veränderung stattfindet); wird der Druck verkleinert, so zersetzt sich Karbonat, wird er vergrössert, so bildet sich welches. Bei der Darstellung des Kohlendioxyds durch Erhitzen des Karbonats lässt man das Gas beständig entweichen und hat damit die für die vollständige Zersetzung einer bestimmten Karbonatmenge notwendige Bedingung hergestellt.

Das Erhitzen des Karbonats kann man in einer Röhre, wie sie in Abschnitt **35** benutzt wurde, vornehmen. Das entweichende Gas leitet man in Barytwasser, eine Lösung von Baryumhydroxyd, wobei eine Abscheidung von Baryumkarbonat eintritt. Der Inhalt des Rohrs zeigt beim Befeuchten mit Wasser (zu dem Zwecke wird derselbe in eine Porzellanschale geschüttet) eine starke Wärmeentwickelung, die mit der Bildung von Calciumhydroxyd verbunden ist. (Löschen des Kalks.) Die Flüssigkeit über dem gebildeten Calciumhydroxyd färbt rotes Lackmuspapier blau (vergl. das in Abschnitt **93** über die Eigenschaften des Hydroxyds Gesagte).

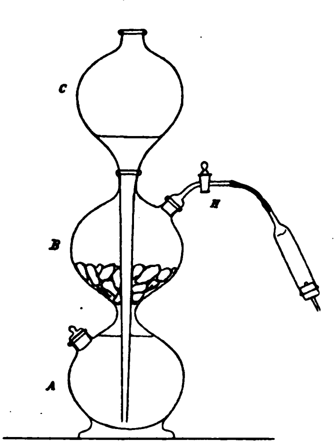


Fig. 5.

Die Darstellung von Kohlendioxyd auf dem anderen Wege, durch Zersetzen eines Karbonats mit Säuren wird am häufigsten in Apparaten vorgenommen, die eine Unterbrechung und Regelung der Entwickelung gestatten. Am verbreitetsten von den verschiedenen zu diesem Zwecke konstruierten Vorrichtungen ist der Apparat von Kipp, den Fig. 5 zur Darstellung bringt. Die Wirkungsweise ergiebt sich durch Benutzung desselben. Es mag genügen, zu erwähnen, dass die mittlere Kugel mit dem festen Material (Marmor) beschickt, und dass die benötigte Säure durch die obere Kugel mit

dem Trichterrohre so weit eingefüllt wird, dass bei geschlossenem Hahne die Flüssigkeit die obere Kugel zum Teil erfüllt. Die mittlere und untere Kugel sind so miteinander in Verbindung gebracht, dass die Säure beim Öffnen, resp. Schliessen des Hahnes in die mittlere Kugel ein-, resp. aus derselben austreten kann. Die an der unteren Kugel angebrachte, durch einen Glas- oder Gummistopfen verschlossene Öffnung dient dazu, die durch Erschöpfung an Säure und Anreicherung eines der Reaktionsprodukte — $Ca^{\cdot\cdot}$ — unwirksamer werdende Flüssigkeit abzulassen. Diese Lauge kann zur Gewinnung von Calciumchlorid dienen. Wenn zum Zersetzen des Karbonats reine Salzsäure verwendet wurde, ist die Flüssigkeit meist nur durch geringe Mengen Ferrichlorid gelb gefärbt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich eine Krystallhaut bildet, und dann unter Umrühren zu einem Krystallbrei. Beim Erkalten wird derselbe fest. Das Salz hat nach dem Umfange der hierbei stattfindenden teilweisen Entwässerung etwas wechselnde Zusammensetzung. Zur Bestimmung der zur Herstellung der Lösung benötigten Menge (**94**) kann die Formel $CaCl_2 + 4H_2O$ zu Grunde gelegt werden.

Die Lauge, die man bei Anwendung roher Salzsäure erhält, enthält noch andere Ionen, deren Gegenwart für die beabsichtigte Darstellung von Calciumchlorid ein Hindernis ist, da sich beim Eindampfen der Lösung die Chloride derselben mit ausscheiden würden. Der sicherste Weg zur Erzielung eines reinen Produkts besteht in der systematischen Anwendung der Gruppenreagenzien. Der mit Ammoniumkarbonat erhaltene Niederschlag wird dann in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade eingedampft.

Zur Verarbeitung der Lauge auf Calciumchlorid in grösserem Massstabe ist dieses Verfahren zu kostspielig. Man verfährt dann so, dass man die Lösung, die mit Calciumkarbonat nicht weiter regiert, mit einer Aufschlämmung von gelöschtem Kalk erhitzt. Dadurch werden die häufigen Verunreinigungen, wie $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ gefällt. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird dann auf einer geeigneten Heizvorrichtung zur Trockne verdampft, gegen das Ende unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure, um die Bildung von basischem Salze einzuschränken. Aus demselben Grunde lässt man das Eindampfen langsamer vor sich gehen. Das Produkt ist wasserfreies Calciumchlorid.

**96. Theorie der Zersetzung der Karbonate durch Säuren.** Auf die Umsetzung, die durch das Schema:

$$[MCO_3] + 2H^{\cdot} = M^{\cdot\cdot} + H_2O + CO_2,$$

wo M das Symbol für ein zweiwertiges Metall ist, zum Ausdrucke gebracht wird, lassen sich dieselben Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes machen, wie auf

die Fällung der Metallionen durch Schwefelwasserstoff und den entgegengesetzten Vorgang der Lösung der Sulfide in Säuren.

In diesem Falle ist allerdings nur der Auflösungsvorgang von praktischer Bedeutung, da sich über die Gegenreaktion $\leftarrow$, die beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung, die die Ionen $M^{\cdot\cdot}$ enthält, stattfindet, der Vorgang:

$$CO_3'' + CO_2 + H_2O \rightarrow 2HCO_3'$$

lagert.

Der Grund für die vollständige Zersetzung besteht in der Flüchtigkeit des Kohlendioxyds, das sich neben Wasser aus dem Karbonate und Wasserstoffion bildet. Die Thatsache, dass die Zersetzung schon durch so schwache Säuren wie Essigsäure erfolgt, ist ein Zeichen, dass Kohlensäure, $H_2CO_3$, die zunächst aus den Ionen entsteht:

$$CO_3'' + 2H^{\cdot} = H_2CO_3,$$

noch erheblich weniger dissociiert ist als Essigsäure.

Die in Abschnitt 28 erwähnten Regeln über den Einfluss der Konzentration der an einem Vorgange beteiligten Stoffe machen sich bei der Zersetzung von Calciumkarbonat nicht so auffällig mit Bezug auf den Endzustand geltend, da beispielsweise eine gegebene Menge Calciumkarbonat sowohl durch die entsprechende Menge Salzsäure wie Essigsäure zersetzt wird (wenn man das Kohlendioxyd entweichen lässt), dagegen besteht ein Unterschied in der Wirkungsweise in dem Sinne, dass Essigsäure eine mehreremal so grosse Zeit gebraucht als Salz- oder Salpetersäure. Diese Verschiedenheit kann man sich mit primitiven Mitteln veranschaulichen, indem man drei gleiche Portionen Calciumkarbonat (etwa 1 g) in geräumigen Kolben (zu etwa 150 ccm Inhalt) mit gleichen und etwas grösseren als zur Zersetzung eben ausreichenden[1]) Mengen von Essig-, Salz- und Salpetersäure übergiesst. Dann beobachtet man, dass das Karbonat von der Salz- oder Salpetersäure binnen ganz kurzer Zeit, von der Essigsäure erst nach einem längeren Zeitraume gelöst wird. (Zur Demonstration eignet sich besser die Auflösung von Zink G. L. 248.)

Diese Erscheinung ist eine Folge der geringeren Dissociation der Essigsäure, und man muss daraus schliessen, dass sich der Einfluss der Konzentration des an der Reaktion unmittelbar beteiligten Wasserstoffions beim zeitlichen Verlaufe des Vorgangs geltend macht.

Die genaue Prüfung dieser Verhältnisse hat zu dem Satze geführt, dass (wenigstens in vielen Fällen) die Geschwindigkeit eines chemischen Vorgangs (d. i. die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge) der sovielten Potenz der Konzentration eines

[1]) Die Säurelösungen sind so eingerichtet, dass sie im Liter zwei Verbindungsgewichte Essig-, Salz- oder Salpetersäure enthalten, so dass, da ein Verbindungsgewicht jeder dieser Säuren bei einer chemischen Umsetzung ein Verbindungsgewicht Wasserstoffion liefern kann, gleiche Volume der Säuren die gleiche Menge einer Basis neutralisieren können.

Die zur Zersetzung von 1 g Calciumkarbonat benötigte Menge dieser Säuren ergiebt sich durch die Überlegung, dass 1 Verbindungsgewicht Calciumkarbonat (100 g) zwei Verbindungsgewichte Wasserstoffion, die von zwei Verbindungsgewichten der Säure, also einem Liter geliefert werden, zur Zersetzung braucht. 1 g braucht daher 10 ccm der einzelnen Säuren. Es ist zweckmässig, für den Versuch etwa 12 ccm zu verwenden, die man mit einem graduierten Messcylinder oder mit einem Probierrohre von entsprechender Grösse abmisst.

Ions oder Stoffs proportional ist, als Verbindungsgewichte des Ions oder des Stoffs an der Umsetzung beteiligt sind.

Für feste Stoffe war früher (**30**) angegeben worden, dass ihre Konzentration unabhängig von der Form und Menge als konstant angesehen werden kann. Nur in gewissen Fällen haben sich von diesem Gesetze Ausnahmen ergeben, z. B. beim Quecksilberoxyd (**33** u. **77** Fussnote).

Bezüglich der Geschwindigkeit tritt dagegen der Einfluss der Verteilung sehr auffällig hervor, wenn man gleiche Mengen von Calciumkarbonat in grobkörnigem, resp. fein verteiltem Zustande mit Salzsäure in Wechselwirkung bringt.

**97. Strontium.** Die Ähnlichkeit der Eigenschaften der Ionen des Strontiums, Baryums und Calciums ist so gross, dass die Unterschiede nur bei quantitativen Versuchen zur Geltung kommen. So ordnen sich die Chromate, Sulfate und Sulfite nach abnehmenden, die Hydroxyde und Oxalate nach zunehmenden Werten der Löslichkeitsprodukte in die Reihenfolge: Calcium, Strontium, Baryum. Der Unterschied ist bei den Chromaten wohl am auffälligsten. Calciumchromat ist ziemlich leicht löslich, während Baryumchromat mit zu den am wenigsten löslichen Salzen dieses Elements gehört.

Flüchtige Strontiumsalze (am besten Chloride) erteilen beim Erhitzen in der entfärbten Bunsenflamme dieser eine karminrote Färbung.

**98. Baryum.** Die in Abschnitt **87** betonte Notwendigkeit bei der Trennung des Baryumions von Strontium- und Calciumion durch Fällen als Baryumchromat, die Karbonate in Essigsäure zu lösen, hängt mit der Thatsache zusammen, dass die Fällung nur bei Gegenwart von Acetion (oder dem Anion einer ähnlich schwachen Säure) praktisch vollständig ist. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Lösung von Baryumchlorid mit Kaliumbichromatlösung in hinreichender Menge vermischt, von dem gebildeten Niederschlage abfiltriert und das gelbe Filtrat mit Natriumacetat versetzt.

Dann tritt eine erneute Abscheidung ein, die bei Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Der Grund ist bei Betrachtung des Reaktionsschemas:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,BaCl_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,[BaCrO_4] + 2\,KCl + 2\,HCl \qquad (1a)$$

vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes (**29**) und bei Kenntnis der Thatsache, dass Essigsäure wenig dissociiert ist und sich daher immer bildet, wenn Acetion und Wasserstoffion in derselben Lösung in entsprechenden Konzentrationen enthalten sind, leicht einzusehen.

Noch leichter übersichtlich werden die Verhältnisse, wenn die Dissociation der Stoffe berücksichtigt wird, und wenn die Ionen weggelassen werden, die keine wesentlichen Konzentrationsänderungen erfahren. Dann lautet das Reaktionsschema:

$$Cr_2O_7'' + 2\,Ba^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows 2\,[BaCrO_4] + 2\,H^{\cdot}. \qquad (1b)$$

Die aufmerksame Betrachtung dieses Schemas lässt erkennen, dass das Zustandekommen der Fällung von Baryumchromat daran gebunden ist, dass Bichromation ($Cr_2O_7''$) mit Wasser unter Bildung von $2CrO_4''$ und $2H^{\cdot}$ reagiert. Diese Umsetzung wird von Baryumion indessen dadurch beeinflusst, dass dieses mit Chromation ($CrO_4''$) einen Niederschlag bildet (d. h. das gebildete $CrO_4''$ immer aus der Flüssigkeit entfernt) und dadurch die Bedingung für eine weitergehende Umsetzung herstellt.

Von diesem Umwandlungsverhältnisse:

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot} \quad (2)$$

kann man sich auch leicht durch folgende Versuche überzeugen.

Eine gelbe Lösung von Kaliumchromat ändert bei Zusatz von Essigsäure, ja sogar schon beim Einleiten von Kohlendioxyd ihre Farbe in rot. Andererseits wird eine Lösung von Bichromat bei Zusatz von Ammoniak oder Alkalilauge gelb. Dies beruht darauf, dass Wasserstoffion mit Chromation die Umsetzung $\leftarrow$ giebt, während bei sehr kleinen Werten der Konzentration des Wasserstoffions, in alkalischen Lösungen (50), das unter diesen Bedingungen beständigere Chromation entsteht.

Mit diesen Verhältnissen steht die Thatsache in Einklang, dass Bichromatlösungen sauer und Chromatlösungen alkalisch reagieren (G. L. 615/16).

Hiernach könnte es scheinen, dass das wirksamste Mittel zur Trennung des Baryumions in der Anwendung von Kaliumchromat (dessen Lösung vorwiegend Chromation enthält) bestünde. Doch verbietet sich die Anwendung durch den Umstand, dass dann auch Strontiumion gefällt wird.

Flüchtige Baryumsalze erteilen der farblosen Bunsenflamme eine grüne Farbe.

## VI. Gruppe.

**99.** Das Filtrat der fünften Gruppe kann noch die Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ enthalten. Häufig ist die Fällung der Ionen der fünften Gruppe durch Ammoniumkarbonat unvollständig, infolge der Anhäufung von Ammonsalzen im Laufe der Analyse (**86**). Man hat sich daher vor der weiteren Verarbeitung der Lösung an einer Probe von der Vollständigkeit der Ausfällung durch Prüfen mit verdünnter Schwefelsäure auf $Ba^{\cdot\cdot}$, resp. mit Ammoniumoxalat auf $Ca^{\cdot\cdot}$ zu überzeugen.

Tritt mit Schwefelsäure innerhalb einiger Minuten eine Trübung ein, so wird die ganze Lösung (nötigenfalls nach Eindampfen zur Verkleinerung des Volums) mit Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat vermischt. Die Ausfällung der Sulfate aus verdünnten Lösungen erfordert immer einige Zeit (**87**); nach 20—30 Minuten kann man jedoch annehmen, dass Gleichgewicht eingetreten ist (d. h. dass die durch $SO_4''$ fällbaren Ionen praktisch vollständig gefällt sind), und von dem gebildeten Niederschlage abfiltrieren. Eine Probe dieses Filtrats oder der Flüssigkeit, die mit verdünnter Schwefelsäure keine

Reaktion giebt, wird mit Ammoniumoxalat (die Lösung wird zu dem Zwecke ammoniakalisch gemacht) auf Calciumion geprüft. Gegebenenfalls wird Calciumion aus der Gesamtflüssigkeit gefällt.

Erst das so erhaltene Filtrat ist zur Prüfung auf die angegebenen Ionen geeignet. Die Kennzeichnung des Magnesiumions gründet sich auf die Schwerlöslichkeit von Magnesiumammoniumphosphat[1]), $MgNH_4PO_4$. Da die Lösung von der voraufgehenden Behandlung Ammoniumion enthält, wird zu dem Teile der Lösung, der auf $Mg^{\cdot\cdot}$ geprüft werden soll, nur Dinatriumhydrophosphat und nötigenfalls so viel Ammoniak zugesetzt, dass die Lösung alkalisch reagiert[2]). Das erwähnte Salz scheidet sich dann deutlich krystallinisch ab.

Das gleiche Mittel wie zur Kennzeichnung kann jedoch nicht zur Entfernung des $Mg^{\cdot\cdot}$-Ions dienen, da nach diesem Verfahren $Na^{\cdot}$-Ion in die Lösung gebracht werden würde. Es muss dann ein anderer Weg beschritten werden, der erst nach Erledigung des einfacheren Falls, der Prüfung einer Lösung, die kein Magnesiumion enthält, auf $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$, beschrieben werden soll.

**100. Kennzeichnung von Kalium- und Natriumion.** Die Lösung, welche kein Magnesiumion enthält, wird auf dem Wasserbade oder auf dem Ostwaldschen Öfchen zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Porzellantiegel oder einer Porzellanschale (zunächst schwach, dann stärker) geglüht. Dadurch werden die Ammonsalze entfernt. Bei zu starker Steigerung der Temperatur verdampfen auch Alkalisalze (namentlich Chloride) in nicht unerheblichem Betrage. Der erkaltete Glührückstand wird in einem kleinen Volum Wasser gelöst und die (nötigenfalls filtrierte) Lösung zur Prüfung verwendet.

Ein Teil der neutralen Lösung wird mit etwa dem gleichen Volum einer Lösung von Natriumhydrotartrat vermischt. Bei Gegenwart von Kaliumion scheidet sich nach einigem Stehen Kaliumhydrotartrat, Weinstein, ab. Die Sicherheit dieser Probe wird durch Zusatz einer äusserst geringen, direkt nicht sichtbaren Menge Weinstein[3]) mit Hilfe einer Platindrahtöse sehr erhöht. Über die Bedeutung dieses Zusatzes wird in Abschnitt **104** berichtet.

[1]) Da dieses Salz leicht übersättigte Lösungen bildet, erweist es sich zweckmässig, das Reagensrohr nach dem Vermischen der Reagenzien kräftig zu schütteln.

[2]) Gegen diese einfache Bedingung wird sehr häufig gefehlt.

[3]) In Form eines trockenen Gemisches von 1% Weinstein und 99% Natriumnitrat.

Der andere Teil der Lösung wird auf Natriumion mit einer Lösung von Dikaliumdihydropyroantimoniat ($K_2H_2Sb_2O_7$), die man sich durch Erwärmen einer geringen Menge des Salzes mit Wasser herstellt, geprüft. Bei Gegenwart von Natriumion bildet sich ein körnig krystallinischer Niederschlag.

Dieser Versuch wird von unerfahrenen Beobachtern als zweideutig hingestellt, weil schon bei einem geringen Gehalte der Lösung an Wasserstoffion oder Ammonsalzen eine amorphe Fällung von Antimonsäure eintritt, welche die Erkennung des Natriumpyroantimoniats erschwert. Für die Trennung und Erkennung der beiden Niederschläge erweist sich indessen die Verschiedenheit der Dichte als ein brauchbares Hilfsmittel. Wird der Inhalt des Reagensrohrs samt Niederschlag auf ein Uhrglas gebracht und die Flüssigkeit langsam abzugiessen versucht, so kann das Antimoniat daran erkannt werden, dass es sich infolge des höheren spezifischen Gewichts im Vergleiche zur Antimonsäure viel rascher zu Boden setzt und daher den Bewegungen der Flüssigkeit viel langsamer folgt, als Antimonsäure, die sich mit der Flüssigkeit abgiessen lässt. Durch nochmaliges Übergiessen mit Wasser und Abgiessen des letzteren kann die Trennung ziemlich kleiner Mengen[1]) des Antimoniats von Antimonsäure bewirkt werden.

Über das Ergebnis der Prüfung auf K˙ und Na˙ entscheide man immer erst nach längerer Wechselwirkung der Reagenzien.

**101. Die Entfernung von Magnesiumion** wird durch Fällen der Lösung mit Barytwasser (d. i. eine gesättigte Lösung von Baryumhydroxyd) bewirkt. Da jedoch bei Gegenwart von Ammonsalzen die Fällung unvollständig ist, muss vorher die Lösung, wie oben beschrieben, zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht werden, bis keine Dämpfe von Ammonsalz mehr entweichen. Der Glührückstand wird in Wasser nötigenfalls unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Barytwasser unter Erwärmen gefällt[2]), bis das Filtrat mit Barytwasser keinen Niederschlag mehr

[1]) Das bisweilen geübte Reiben mit einem Glasstabe zur Beförderung der Abscheidung kann zu Verwechselungen des abgeriebenen Glases mit Antimoniat führen. Es ist deshalb zweckmässiger, von diesem Mittel abzusehen, zumal da durch Schütteln des Reagensrohrs derselbe Erfolg erzielt werden kann.

[2]) Das Eintreten einer Fällung mit Barytwasser ist kein hinreichendes Kriterium für die Anwesenheit von Magnesiumion, da auch Sulfation (112), das in der Lösung enthalten sein kann, damit einen Niederschlag giebt. Dieser irrtümliche Schluss wird ziemlich häufig gezogen.

giebt. Aus dem Filtrate wird das vom Barytwasser in die Lösung gelangte Baryumion durch Ammoniumkarbonat oder Schwefelsäure gefällt, und der Glührückstand des Filtrats wird nach **100** auf Kalium- und Natriumion geprüft.

Durch Kochen der alkalischen Lösung in Porzellan- oder Glasgefässen werden ziemlich häufig Fehler bedingt, die darin bestehen, dass infolge der Wechselwirkung des Glases, resp. des Porzellans mit Barytwasser die Ionen der Alkalien in die Lösung gelangen. Um dies zu umgehen, verwendet man Gefässe aus Jenaer Glas und an Stelle des Porzellans nötigenfalls Platin.

### Reaktionen der Ionen der sechsten Gruppe.

**102. Magnesium.** Das Magnesium bildet nur zweiwertige Kationen, die in ihren Eigenschaften ziemlich weitgehende Analogien mit den Ionen der Metalle der fünften Gruppe aufweisen. Die entsprechenden Salze des Magnesiums sind bis auf das Hydroxyd erheblich leichter löslich.

Zu den Versuchen verwendet man eine Lösung des Sulfats, $MgSO_4 . 7 H_2O$ ($^1/_{20}$ Verbindungsgewicht auf ein Liter) oder des Chlorids ($MgCl_2 . 6 H_2O$), das man auch leicht durch Auflösen der entsprechenden Menge Magnesium in Salzsäure[1]) gewinnen kann.

Mit *Alkalilauge* und *Barytwasser* giebt die Lösung eine Fällung von Magnesiumhydroxyd, das durch Zusatz von entsprechenden Mengen Ammonsalz, resp. von Ammoniak wieder in Lösung geht. Dies beruht darauf, dass Ammoniumion und das vom Magnesiumhydroxyd gelieferte Hydroxylion Ammoniak bilden. Durch den Verbrauch von Hydroxylion ist die Bedingung für die Auflösung von Magnesiumhydroxyd gegeben, die so lange stattfindet, als noch genügende Mengen von Ammoniumion vorhanden sind (G. L. 542).

Mit *Alkalikarbonatlösungen* giebt Magnesiumion einen weissen Niederschlag von basischem Karbonat. Es ist unsicher, ob diesem Niederschlage eine bestimmte Zusammensetzung zukommt, oder ob es ein Gemenge von Karbonat und Hydroxyd in veränderlichen Verhältnissen ist. Durch Zusatz von Ammonsalz geht der Niederschlag in Lösung.

---

[1]) Beim Verdampfen der Lösung zur Gewinnung des Salzes im festen Zustande erhält man basisches Chlorid, da die infolge Hydrolyse gebildete Säure:

$$\underbrace{2\,Cl' + Mg^{\cdot\cdot}} + H^{\cdot}OH' = \underbrace{Mg(OH)^{\cdot} + Cl'} + \underbrace{H^{\cdot} + Cl'}$$

beim Verdampfen zum Teil entweicht.

Das in der Analyse am meisten benutzte Kennzeichen ist die Bildung von krystallinischem Magnesiumammoniumphosphat (**99**). In diesem Falle erweist sich der Zusatz eines Ammonsalzes förderlich, weil dieses wegen seiner stärkeren Dissociation mit Bezug auf die Erreichung des Löslichkeitsprodukts des Magnesiumammoniumphosphats wirksamer ist als Ammoniak.

Der oben (**99**) erwähnte störende Einfluss von Wasserstoffion gründet sich auf die Bildung des Ions $HPO_4''$, resp. $H_2PO_4'$ (siehe Abschnitt **129**) nach dem Schema:

$$[MgNH_4 . PO_4] + H^{\cdot} = Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + HPO_4'',$$

resp.

$$[MgNH_4PO_4] + 2H^{\cdot} = Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + H_2PO_4'.$$

Beim Erhitzen von Magnesiumverbindungen mit Natriumkarbonat auf der Kohle in der Reduktionsflamme bekommt man weisses Oxyd.

**103. Kalium.** Die Reaktionen der Ionen der Alkalimetalle, die zu deren Kennzeichnung und Unterscheidung dienen können, sind nicht sehr zahlreich, da die meisten Anionen damit lösliche und nicht besonders augenfällige Verbindungen bilden. Zu den Versuchen eignet sich eine Lösung des Chlorids, Nitrats oder Sulfats, von denen so viel gelöst wird, dass $^1/_{10}$ Verbindungsgewicht des Alkalis auf ein Liter kommt.

Kaliumion giebt mit Chlorplatin- oder Platinchlorwasserstoffsäure[1]), $H_2PtCl_6$, eine gelbe Fällung von Kaliumchlorplatinat, $K_2PtCl_6$, deren Entstehung durch mechanische Mittel, wie Reiben mit einem Glasstabe an der benetzten Wand des Reagensrohrs oder zweckmässiger durch Schütteln befördert wird. Durch Zusatz von Alkohol wird die Reaktion empfindlicher, weil das Salz in einem Gemische von Alkohol und Wasser weniger löslich ist. Bei Gegenwart von Jodion färbt sich die Flüssigkeit braun; vgl. den Abschnitt über Platin.

Ein Jodid wird daher gegebenenfalls durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure in das Chlorid übergeführt.

Fluorkieselsäure, $H_2SiFl_6$, giebt mit Kaliumion einen schwer löslichen, aber nicht leicht erkennbaren (G. L. 474) Niederschlag $K_2SiFl_6$. Die Reaktion wird in saurer Lösung angestellt, da Hydroxylion in dem Sinne darauf zersetzend wirkt, dass sich nach dem Schema:

$$SiFl_6'' + 4OH' = [Si(OH)_4] + 6Fl' \qquad (1)$$

[1]) In den späteren Abschnitten wird die Benennung Chlorplatinsäure beständig benutzt werden. (Miolati). Entsprechend wird Kieselflusssäure, $H_2SiFl_6$, Fluorkieselsäure (d. h. Kieselsäure mit 6Fl für 3O) benannt.

neben einer Abscheidung von Kieselsäure, Fluorion bildet. Diese Zersetzung findet schon, wenn auch erheblich langsamer, in neutraler Lösung statt.

Mit dem Anion der Perchlorsäure $ClO_4'$ bildet Kaliumion ebenfalls einen schwer löslichen Niederschlag.

Das am häufigsten benutzte Reagens zur Kennzeichnung des Kaliumions ist das schon in Abschnitt **100** erwähnte Natriumhydrotartrat[1]). Das übliche Verfahren, ein Gemisch von Weinsäure und Natriumacetat an Stelle von Natriumhydrotartrat anzuwenden, ist unzweckmässig, da das Kaliumhydrotartrat in Lösungen, die Natriumacetat enthalten, viel leichter löslich ist als in Wasser, so dass dadurch die Reaktion besonders bei unvorsichtigem Zusatze von Acetat weniger empfindlich wird.

Der Grund für die grössere Löslichkeit des Weinsteins in Wasser bei Zusatz von Acetion besteht in der Bildung von Essigsäure mit dem von dem Hydrotartrat gebildeten Wasserstoffion, so dass, wenn die Lösung vorher mit dem festen Salze im Gleichgewichte war, dieses durch Auflösen von Acetat gestört wird, und sich wieder Weinstein löst, bis durch die gebildeten Reaktionsprodukte der Reaktion ein Ziel gesetzt wird. Denn die Reaktion ist umkehrbar, da eine Lösung von Kaliumnatriumtartrat beim Ansäuern mit Essigsäure ebenfalls eine Fällung von Weinstein giebt. Die schematische Darstellung dieser Verhältnisse ist:

$$HC_4H_4O_6' + C_2H_3O_2' \rightleftarrows H^{\cdot}C_2H_3O_2' + C_4H_4O_6''\text{[2])}. \qquad (2)$$

Die erwähnte Einschränkung der Empfindlichkeit der Reaktion tritt in nachteiliger Weise allerdings nur bei unverhältnismässig grossen Zusätzen von Natriumacetat, und wenn die Konzentration des Kaliumions besonders klein ist, in die Erscheinung. Doch macht sich andererseits bei Zusatz einer zu kleinen Menge von Natriumacetat der Umstand geltend, dass die Fällung infolge unzureichender Verminderung der Konzentration des Wasserstoffions, das nach dem Schema:

$$K^{\cdot} + C_4H_4O_6''H_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows H^{\cdot} + [C_4H_4O_6HK]\text{[3])} \qquad (4)$$

entsteht, unvollständig[4]) ist.

---

[1]) Eine für diese Zwecke geeignete Lösung erhält man durch Lösen von 18·8 g Weinsäure und 28·8 g Dinatriumtartrat in 1 Liter Wasser.

[2]) In diesem Schema kommt nicht zum Ausdrucke, dass von dem Ion $C_4H_5O_6'$ durch weitere Dissociation: $H^{\cdot} + C_4H_4O_6''$, Wasserstoffion gebildet wird, welches mit Acetion reagiert. Dadurch soll hervorgehoben werden, dass Weinstein hauptsächlich nach dem Schema:

$$C_4H_4O_6HK \rightleftarrows K^{\cdot} + HC_4H_4O_6' \qquad (3)$$

Ionen bildet (s. Abschnitt 112 und 138).

[3]) Bei dieser Schreibweise ist, um die Vermehrung der Konzentration des Wasserstoffions bei der Fällung deutlicher hervortreten zu lassen, von der Dissociation der Weinsäure abgesehen. Weinsäure ist eine mittelstarke Säure (**138**).

[4]) Der Einfluss der Konzentration des Wasserstoffions auf die Löslichkeit des Weinsteins äussert sich demnach so, dass die Löslichkeit mit Erhöhung oder Verkleinerung der Konzentration des Wasserstoffions, wie sie in einer an Weinstein gesättigten Lösung besteht, zunimmt.

Die Schwierigkeiten, die in der richtigen Bemessung der Konzentration des Wasserstoffions liegen, werden am einfachsten durch Anwendung von Natriumhydrotartrat als Reagens auf neutrale Lösungen von Kaliumion überwunden.

**104. Aufhebung des Übersättigungszustands.** Der in Abschnitt **100** erwähnte Zusatz einer geringen Menge Weinstein (in Form eines Gemisches mit Natriumnitrat) gründet sich auf die Erfahrung, dass in allen Fällen, in denen die Bildung eines festen Stoffs nicht stattfindet, obwohl die Bedingungen dafür vorhanden sind, das Entstehen des betreffenden Stoffs und damit die Erreichung des Gleichgewichtszustands durch Zusatz einer geringen Menge des betreffenden festen Stoffs sehr erleichtert wird.

Derartige Zustände werden „Überschreitungszustände" genannt. Sie sind nicht nur auf „übersättigte" Lösungen in Bezug auf feste Stoffe beschränkt, sondern treten auch bei Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten, beim Übergange geschmolzener Stoffe in die feste Formart und in vielen anderen Fällen auf, wo es sich um die Entstehung eines Gebilds handelt, das durch physikalische Mittel in mehrere räumlich unterscheidbare Phasen getrennt werden kann. Und zwar unterscheidet man labile und metastabile Übersättigungs- oder Überschreitungszustände. Während die ersteren so unbeständig sind, dass sie nur schwierig zu erzeugen sind, resp. ausserordentlich schnell und freiwillig in den dem Gleichgewichte entsprechenden Zustand übergehen, zeigen die metastabilen Zustände oder Gebilde eine grössere Beständigkeit und eine eigentümliche Beeinflussung ihrer Existenz durch andere Stoffe und Gegenstände (G. L. 121. 132. 221. 448).

Die Übersättigungszustände, die dem Analytiker häufig entgegentreten (**87. 99**), gehören den metastabilen Zuständen an. Die gebräuchlichsten Mittel zur Beseitigung der Unsicherheit in den Fällen, in denen die Übersättigung besonders hartnäckig bestehen bleibt, sind heftiges Schütteln und Reiben mit einem Glasstabe an der benetzten Gefässwand; am wirksamsten und einwandfreiesten ist jedoch das Einbringen einer sehr kleinen Menge des festen Stoffs selbst: „Impfen mit Keimen". Aus rein praktischen Gründen, um die Menge möglichst klein bemessen zu können, wird der Stoff mit einem anderen indifferenten festen Stoffe vermischt.

Von der Wirksamkeit eines derartigen (s. **100**) Gemisches (das im Laboratorium zweckmässig vorrätig zu halten ist) überzeugt man sich am besten durch Versuche mit besonders verdünnten Lösungen eines Kaliumsalzes. Schätzt man die

durch eine Platinöse in die Flüssigkeit gebrachte Menge des Gemisches, mit der man immer sichere Wirkungen erzielt, auf 1—3 Milligramme, so beträgt die benutzte Menge Weinstein nur $^1/_{100}$—$^3/_{100}$ Milligramme. Durch Anwendung von Gemischen[1]), welche ärmer an Weinstein sind, lassen sich auch noch Wirkungen erzielen, doch ist die Anwendung des einprozentigen Gemisches zuverlässiger und daher zweckmässiger.

**105.** Für **Natriumion** ist die schon oben (**100**) erwähnte Prüfung mit Dikaliumdihydropyroantimoniat die wichtigste.

Zur Trennung von Kalium- und Natriumion macht man von der Schwerlöslichkeit des Kaliumchlorplatinats besonders bei Zusatz von Alkohol Gebrauch. Natriumchlorplatinat ist in Alkohol löslich. Bei langsamer Ausscheidung durch Verdunsten der Lösung bildet das Natriumchlorplatinat trikline Säulen oder Tafeln.

**106. Flammenreaktionen.** Die Salze der Alkalimetalle entsenden ebenso wie die Baryum-, Strontium- und Calciumsalze gefärbte Dämpfe, die als Hilfsmittel zur Kennzeichnung der metallischen Bestandteile benutzt werden. Bei den darauf gerichteten Versuchen wird das freie Ende eines in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindrahts zu einem Öhre umgebogen das zum Glühen erhitzte Öhr mit dem festen zur Untersuchung vorliegenden Gegenstande in Berührung gebracht, und das aufgenommene Salz wird zu einer Perle geschmolzen.

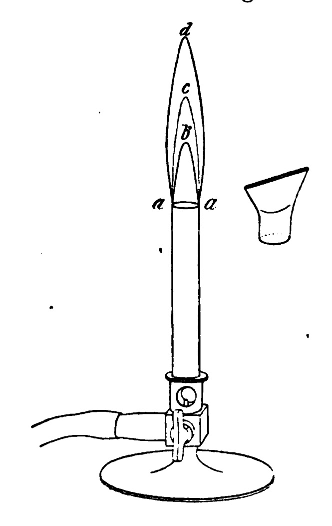



Fig. 6.

Um eine Lösung auf die gelösten Bestandteile zu prüfen, wird mit dem Öhre ein Tropfen davon aufgenommen und durch Annähern an die Flamme das Lösungswasser verdampft. Dabei ist jedoch Sieden zu vermeiden, weil damit Verspritzen der Flüssigkeit verbunden ist. Der Verdampfungsrückstand wird dann wie die Salzperle in dem heissesten Teile *adac*, dem *Schmelzraume*, der Bunsenflamme, in dem eine Temperatur bis 2300° erreicht wird, zum Glühen erhitzt. Die Glasröhre, in die der Platindraht eingeschmolzen ist, wird in geeigneter Weise über ein

[1]) Über die Grenze, bis zu welcher die Menge des Stoffs, mit welchem geimpft wird, herabgedrückt werden kann, finden sich ausführliche Angaben in Ostwald, „Grundriss der allgemeinen Chemie“, 3. Aufl. S. 328, ferner Zeitschrift für physikalische Chemie 22, 289 (1897).

an einem Stative befestigtes und verstellbares Drahtende gesteckt. Um die Reibung (Fig. 7) zwischen dem Drahte und der darauf geschobenen Glasröhre zu erhöhen und damit die freiwillige Beweglichkeit einzuschränken, zieht man über den Draht ein Stück Gummischlauch von passenden Dimensionen. Die flüchtigen Natriumverbindungen (Chloride, Karbonate, Nitrate, Sulfate) erteilen der Bunsenflamme eine intensiv gelbe Färbung. Diese kann man besonders dadurch leicht wahrnehmbar machen, dass man einen Krystall von Kaliumbichromat oder eine Lösung davon mit dem Lichte der Natriumflamme beleuchtet. Das Salz oder die Lösung erscheint dann hell- bis dunkelgelb[1]). Statt dessen kann man auch ein mit Quecksilberjodid bestrichenes Papier von 1 qcm Grösse verwenden, das sich in bequemer Weise an einem Drahte, der an die Esse des Bunsenbrenners angenietet wird, verschiebbar befestigen lässt. Die Beobachtung auch aussergewöhnlich kleiner Mengen von Natriumdampf gelingt besonders scharf, wenn man das Papier zunächst mit dem von dem glühenden Drahte vor der Perle ausgesandten Lichte beleuchtet und dann die Perle allein in die Flamme einführt.

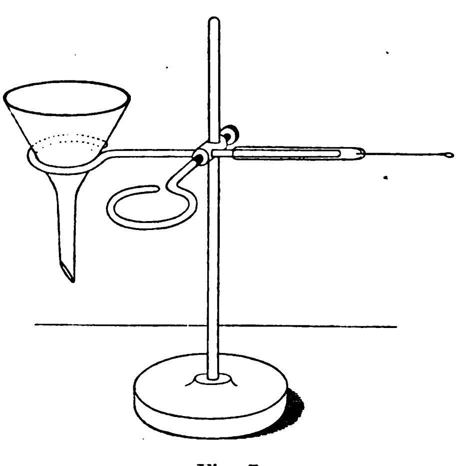


Fig. 7.

Die Kennzeichnung von Natriumverbindungen auf diesem Wege ist so empfindlich, dass noch $^{4}/_{10000}$ Milligramme Kochsalz zur Hervorbringung einer deutlichen Färbung leicht ausreichen. Aus diesem Grunde ist für die Zwecke der Übungsanalyse der chemische Nachweis, wenn angängig, vorzuziehen.

---

[1]) Diese Erscheinung beruht darauf, dass ein Gegenstand nur dann in einer bestimmten Farbe erscheinen kann, wenn ihn Strahlen treffen, die er verschluckt. Nun absorbiert Bichromat alle Strahlen des Spektrums bis auf die roten und gelben. Wenn ein solcher Krystall daher nicht mit weissem, sondern mit gelbem Lichte beleuchtet wird, ohne dass dasselbe durch den Krystall hindurchgeht, so trifft das Auge nur das von der Oberfläche zurückgeworfene gelbe Licht. Geht durch den Krystall gleichzeitig weisses Licht, so sieht er intensiver gelb aus.

Kaliumverbindungen färben die farblose Flamme blau, und zwar lassen sich noch $^{2}/_{10000}$ Milligramme Kaliumchlorid erkennen. Doch ist zu beachten, dass viele Stoffe, die die Bunsenflamme leuchtend machen, namentlich solche organische Stoffe, die mit Kohleausscheidung verbrennen, eine ähnliche Färbung wie Kaliumverbindungen geben. Die Beseitigung flüchtiger oder brennbarer Substanzen gelingt durch Ausglühen des Drahts vor dem Versuche.

Natriumverbindungen verdecken jedoch die charakteristische Färbung. Lässt man aber das Licht der Flamme durch einen Gegenstand treten, der die gelben Strahlen der Natriumflamme absorbiert, so wird die Erkennung der Kaliumverbindungen nicht beeinträchtigt. Als Absorptionsmittel für die gelben Strahlen benutzt man Kobaltglas oder Indigolösung, die zu diesem Zwecke in ein Hohlprisma[1]) gebracht wird. Die von Kaliumverbindungen ausgesandten Strahlen erscheinen dann, von dünneren zu dickeren Schichten des Prismas fortschreitend betrachtet, himmelblau, violett oder karmoisinrot.

Über die Untersuchung sehr schwer flüchtiger Verbindungen, wie Silikate, auf Kalium und Natrium wird an geeigneter Stelle berichtet (vergl. den Abschnitt über die Hempelsche Reduktionsmethode).

Die oben erwähnten Flammenreaktionen auf Baryum, Calcium und Strontium sind weniger empfindlich, weil die Verbindungen derselben schwerer flüchtig sind. Die Reaktionen der Chloride sind wegen der grösseren Flüchtigkeit derselben noch am deutlichsten. Die Kennzeichnung ist aber auch weniger scharf, weil das von den Dämpfen der entsprechenden Verbindungen ausgesandte Licht nicht so einfach wie das von den Dämpfen der Alkalisalze ist. Eine sichere Unterscheidung gelingt erst durch besondere Hilfsmittel, die eine weitere Zerlegung des Lichts in seine Bestandteile ermöglichen.

**107. Spektralanalyse.** Der Teil der analytischen Chemie, der sich mit den erwähnten Hilfsmitteln zur Zerlegung des von den Dämpfen gewisser Stoffe ausgesandten Lichts beschäftigt, wird Spektralanalyse genannt. Da diese Methoden in den zur Einführung in die Analyse abgehaltenen Übungskursen nicht häufig benutzt werden, wird hier von einer näheren Beschreibung der zur Zerlegung des Lichts in seine Bestandteile und der zur Erzeugung der Dämpfe benötigten Apparate abgesehen.

Die oben angegebene Grenze der Mengen, die durch Unter-

---

[1]) Die Indigolösung enthält nach Bunsen (Lieb. Ann. 111, 266) 1 g Indigo, der in 8 g rauchender Schwefelsäure gelöst wird, auf 1500—2000 ccm Wasser.

suchung der Farbe der Dämpfe noch gekennzeichnet werden können, hat durch die Hilfsmittel der Spektralanalyse noch erheblich weiter hinausgerückt werden können.

**108. Ammoniumion.** Dieselbe Lösung, die zur systematischen Ermittelung der Kationen benutzt wurde, darf nicht auch auf Ammoniumion geprüft werden. Nach den bisher beschriebenen Methoden der Analyse, die die Bestimmung der Kationen in einer Lösung gestatten, kann das Ammoniumion nicht festgestellt werden, weil durch verschiedene Gruppenreagenzien Ammonsalze in die Lösung gebracht worden sind. Aus dem Grunde wird eine besondere Probe des vorliegenden Gegenstands mit Alkalilauge erhitzt und in den Dampf befeuchtetes Lackmus- oder Kurkumapapier gebracht. Bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Ammonsalze entsteht nach dem Schema:

$$NH_4{}^{\cdot} + OH' = NH_3 + H_2O.$$

Ammoniak, das rotes Lackmuspapier bläut und Kurkumapapier bräunt[1]). An Stelle von Lackmus- oder Kurkumapapier kann auch ein Streifen Filtrierpapier, der mit Merkuronitratlösung befeuchtet wird, als Reagens verwendet werden. Das letztere wird durch Ammoniak geschwärzt.

**109. Die Reaktionen des Ammoniumions** sind denen des Kaliumions ähnlich, insofern das Ammoniumchlorplatinat und das Ammoniumhydrotartrat ebenfalls schwer löslich in Wasser sind. Die Unterscheidung ist aber einerseits durch die Flammenfärbung der Kaliumsalze, andererseits durch die obige Probe (**108**) leicht zu führen.

Ein besonders empfindliches Kennzeichen für Ammoniumion ist das sogenannte „Nesslersche Reagens", eine alkalische Lösung von Kaliummerkurijodid ($K_2HgJ_4$). Eine Lösung von Ammoniumion giebt mit diesem Reagens eine rotbraune Fällung und bei sehr geringem Gehalte eine gelbbraune Färbung. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung: $NHg_2J.H_2O$,

und er entsteht nach dem Schema:

$$NH_4.OH + 2K_2HgJ_4 + 3KOH = NHg_2J.H_2O + 3H_2O + 7KJ.$$

---

[1]) Bei unzweckmässiger Anordnung des Versuchs kommen häufig Täuschungen vor. Man kann letztere vermeiden, wenn man die Prüfung in einem hohen und engen Becherglase vornimmt, das man mit einem Uhrglase bedeckt, auf dessen konvexer Fläche das mit Wasser befeuchtete Reagenspapier befestigt wird. Einesteils kann man dann bei zweckentsprechend geleiteter Erwärmung Verspritzen der alkalischen Flüssigkeit vermeiden, andererseits durch Verlangsamung der Ausbreitung des Ammoniaks nach aussen die Dauer der Wechselwirkung mit dem Papiere verlängern und damit die Probe empfindlicher gestalten.

Mit Weglassung der Ionen, die keine Veränderung erfahren, nimmt die Formel die Gestalt:

$$NH_4^{\cdot} + 2HgJ_4'' + 4OH' = [NHg_2J.H_2O] + 3H_2O + 7J'$$

an. Diese Reaktion ist speziell für die Untersuchung von natürlichen Wässern auf ihre Brauchbarkeit als Trinkwasser bedeutungsvoll. Der Gehalt an Ammonsalzen ist ein Anzeichen dafür, dass das Wasser mit Gegenständen in Berührung gekommen ist, die bei den freiwilligen Veränderungen, die sie erfahren, Ammoniak geben. Da dies speziell organische, in Verwesung befindliche Gegenstände sind, sind Wässer, deren Gehalt an Ammonsalzen eine gesetzlich festgelegte Grenze überschreitet, als Trinkwasser zu verwerfen.

---

# Untersuchung einer Lösung auf die Anionen.

**110. Charakteristik des Verfahrens.** Für die Lösung dieser Aufgabe hat sich ein von dem in den voraufgehenden Abschnitten (zur Ermittelung der Kationen) beschriebenen Verfahren abweichender Weg ausgebildet. Die Anionen werden zwar auch nach ihrem Verhalten gegenüber bestimmten Kationen in Gruppen eingeteilt, doch werden die verschiedenen Gruppen nicht systematisch voneinander getrennt, sondern die zunächst angestellten Reaktionen lassen nur erkennen, ob Anionen der einen oder der anderen Gruppe vorliegen.

Da die Einteilung in Gruppen nach den Vorgängen mit drei Kationen erfolgt, ist die Gruppierung eine ziemlich enge, und meistens ist die weitere Ausführung nur weniger Versuche hinreichend, um über die vorhandenen und fehlenden Bestandteile einer Gruppe zu entscheiden. Bisweilen sind auch schon die mit den Gruppenreagenzien angestellten Beobachtungen dafür ausreichend.

Die Kationen, die die erforderlichen Momente für die Gruppierung der Anionen liefern, sind $Ba^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$. Die benutzten Lösungen enthalten entweder die Nitrate oder von $Ba^{\cdot\cdot}$, Baryumchlorid und von $Pb^{\cdot\cdot}$, Bleiacetat.

Die Kennzeichen der Anionen der einzelnen Gruppen sind:

I. Gruppe: Die Baryumsalze sind in Salzsäure praktisch unlöslich.

II. Gruppe: Die Baryum-, Blei- und Silbersalze dieser Anionen sind in Salz- und Salpetersäure löslich, dagegen das Baryum- und Bleisalz nicht in Essigsäure.

III. Gruppe: Die Baryum-, Blei- und Silbersalze sind zum Teil in Wasser ziemlich leicht löslich und werden sämtlich durch Essigsäure unter Lösung zersetzt.

IV. Gruppe: Die Baryumsalze sind in Wasser leicht löslich, die Silbersalze sehr wenig. Von Salpetersäure werden sie nicht, dagegen bis auf Silberjodid und Silberferrocyanid von Ammoniak gelöst.

V. Gruppe: Die Baryum-, Blei- und Silbersalze sind in Wasser bis auf Ausnahmen leicht löslich.

Die praktische Ausführung der Untersuchung auf Anionen gestaltet sich so, dass man eine neutrale Lösung auf ihr Verhalten zu den drei typischen Kationen durch Zusatz der entsprechenden Lösungen prüft. Als Neutralisationsmittel benutzt man in dem weitaus häufigeren Falle, dass die gegebene Lösung alkalisch reagiert, Salpetersäure. Selbstredend darf dann diese Lösung nicht auf $NO_3'$ geprüft werden, sondern man hat zu diesem Zwecke einen besonderen Teil der gegebenen, resp. hergestellten[1]) Lösung auf $NO_3'$ zu prüfen, wobei man zweckmässig vorher mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert.

Die etwaigen Niederschläge werden nun besonders mit Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse in Säuren in der folgenden Weise geprüft.

Zu dem Baryumniederschlage wird Essigsäure und darauf verdünnte Salzsäure gegeben. Die vollständige oder (an der Abnahme der Menge des Niederschlags erkennbare) teilweise Lösung in Essigsäure deutet auf Anionen der dritten Gruppe, die vollständige oder teilweise Lösung des eventuell in Essigsäure nicht löslichen Niederschlags in Salzsäure auf solche der zweiten, ein Rückstand auf Anionen der ersten Gruppe. Für die Trennung der Anionen der ersten und zweiten Gruppe ist besonders der Inhalt des Abschnitts **114** zu beachten. Das Verhalten des Silberniederschlags gegen Salpetersäure dient im besonderen zur Prüfung auf Anionen der vierten Gruppe.

Für die Ermittelung der Anionen der fünften Gruppe wie auch für die Kennzeichnung derjenigen anderer Gruppen sind die in der letzten Kolumne der Tabelle zur Prüfung auf Anionen gegebenen Hinweise mit Hinzuziehung der Ergebnisse der etwaigen Vorprüfung (**168—176**) zu beachten.

### I. Gruppe.

**111. Das Sulfat-($SO_4''$) und Fluorkieselion ($SiFl_6''$)** geben mit Baryumion einen weissen, in Salzsäure praktisch unlöslichen Niederschlag. Zur Kennzeichnung des Fluorkieselions neben Sulfation ist die Eigenschaft des ersteren, mit Kaliumion einen Niederschlag von Kaliumfluorsilikat (**103**) zu geben, von Wichtigkeit.

Für die unabhängige Kennzeichnung des Sulfations ist die in Abschnitt (**169** und **170**) beschriebene Heparreaktion wesentlich, die gegebenenfalls mit dem Baryumniederschlage angestellt wird.

[1]) Über die Herstellung einer Lösung aus einem gegebenen festen Gegenstande vergl. Abschnitt 179.

**112. Sulfation und Schwefelsäure.** Zu den Versuchen kann verdünnte Schwefelsäure oder ein Alkalisulfat verwendet werden. Die Konzentration wird zweckmässig so eingerichtet, dass ein Verbindungsgewicht $SO_4$ auf 20 Liter der Lösung kommt.

Die beiden schwerlöslichen Sulfate, das Baryum- (**97**) und Bleisulfat (**14**) unterscheiden sich dadurch, dass Bleisulfat in Säuren ziemlich erheblich löslich ist[1]).

Davon kann man sich leicht überzeugen, indem man einen Niederschlag von Bleisulfat erzeugt, mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure übergiesst (zur Beschleunigung der Auflösung schwach erwärmt) und die von dem ungelöst gebliebenen Teile klar abgegossene Lösung mit Wasser verdünnt. Dabei tritt eine Abscheidung von Bleisulfat ein.

Diese Thatsache ist überraschend, und man kann auf Grund der bisher entgegengetretenen Erscheinungen, wonach Salpeter- und Schwefelsäure als gleichstarke Säuren zu betrachten sind, den Grund für diese Erscheinung nicht einsehen, da bei dem mit dem Lösen verbundenen Vorgange anscheinend keine Änderung der Konzentration der direkt beteiligten Ionen stattfindet. Dass dies dennoch der Fall ist, hat im Vereine mit anderen Erscheinungen dazu geführt, die Ansichten über die Dissociation der Schwefelsäure so zu erweitern, dass dadurch auch die Löslichkeit von Bleisulfat in Salz-, Salpeter- oder entsprechend konzentrierter Schwefelsäure verständlich wird. Die erweiterte Auffassung besteht darin, dass Schwefelsäure und andere mehrbasische[2]) Säuren nicht in einfacher Weise:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_4'', \qquad (1)$$

sondern stufenweise:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4' \qquad (2a)$$

$$HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4'' \qquad (2b)$$

in Ionen zerfallen. Das Wesentliche dieser Auffassung liegt darin, dass die Konzentration des Sulfations ($SO_4''$) nicht in einfacher Weise nach dem Massenwirkungsgesetze von der Konzentration des Wasserstoffions und der der nichtdissociierten Schwefelsäure abhängt, sondern dass dafür noch die „Stärke" (d. h. die weitere verhältnismässige Dissociation) des Ions $HSO_4'$ in Betracht kommt. Hätte

---

[1]) Die Ausfällung des Bleiions ist aus den in Abschnitt **91** dargelegten Gründen bei Anwendung eines Überschusses verdünnter Säure vollständiger; doch erfährt diese Wirkung durch die hier zu beschreibende eine Einschränkung. Es muss demgemäss für die Löslichkeit des Bleisulfats in verdünnter Schwefelsäure einen Minimalwert geben.

[2]) Zwei-, resp. mehrbasische Säuren sind solche, welche im Formelgewicht zwei-, resp. mehrere Verbindungsgewichte Wasserstoff enthalten, die mit Basen nach dem Schema:

$$H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O$$

Wasser bilden können. Diese letztere Bestimmung ist für die sachgemässe Anwendung des Begriffs sehr wesentlich, wie spätere Beispiele zeigen werden (vergl. Abschnitt **129**).

dies beispielsweise den Charakter einer schwachen Säure[1]), so könnte, obwohl wegen der weitgehenden Dissociation nach (2a) verdünnte Schwefelsäure den Charakter einer starken Säure hat, die Konzentration des Ions $SO_4''$ ziemlich klein sein. Wenn nun die Konzentration des Wasserstoffions durch Zusatz einer anderen Säure vergrössert wird, so wird auch die Dissociation nach (2b) in dem Sinne der Verminderung der Konzentration des $SO_4''$-Ions erheblich beeinflusst.

Dieser Vorgang findet auch statt, wenn Sulfation auf andere Weise, z. B. durch Auflösen eines Sulfats, in eine Lösung gelangt, die entsprechende Beträge von Wasserstoffion enthält. Sobald der Wert der Konzentration des Sulfations infolge der Reaktion ← nach (2b) unter den in einer gesättigten Lösung von Bleisulfat bestehenden herabsinkt, ist die Bedingung für die Auflösung von Bleisulfat gegeben. Der Umfang der Wechselwirkung eines schwer löslichen Sulfats mit Wasserstoffion nach dem Schema:

$$H^{\cdot} + [MSO_4] \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + HSO_4' \qquad (3)$$

hängt somit einerseits von der Konzentration des Ions $SO_4''$ (und damit von dem Werte des Löslichkeitsprodukts des Sulfats), andererseits von der Konzentration des Wasserstoffions ab. Die Erhöhung der Konzentration des Metallions durch den Vorgang bedingt eine Verminderung der gelösten Menge des Sulfats und damit eine Einschränkung jener Reaktion.

Dass Baryumsulfat in Säuren so gut wie unlöslich ist, ist ein Zeichen dafür, dass in einer gesättigten Lösung von Baryumsulfat die Konzentration des $SO_4''$-Ions sehr klein ist.

In Ammonsalzen, besonders in Ammoniumacetat ist Bleisulfat ziemlich reichlich löslich. Die Erklärung dieser Erscheinung steht noch aus.

**113. Eigenschaften des Fluorsiliciumions: $SiFl_6''$.** Die Versuche werden mit einer Lösung von Fluorkieselsäure angestellt, da die Salze derselben ziemlich schwer löslich sind. Fluorkieselsäure ist eine starke zweibasische Säure.

Mit Baryum- Kalium- und Ammoniumion giebt die Lösung Niederschläge von den entsprechenden Salzen.

Fluorsilikate werden beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von HFl und $SiFl_4$ zersetzt; deshalb geben sie auch unter diesen Bedingungen die für Fluoride (**117**) angegebene Reaktion.

---

[1]) Anzeichen dafür liegen beispielsweise in der Thatsache vor, dass eine Lösung von Natriumsulfat eine beim Erwärmen deutlicher hervortretende alkalische Reaktion gegen Phenolphtaleïn zeigt, infolge der Reaktion:

$$SO_4'' + H^{\cdot}OH' \rightleftarrows HSO_4' + OH'.$$

Denn dies besagt, dass das Konzentrationsprodukt von $SO_4''$ und $H^{\cdot}$ (von dem Werte wie im Wasser) so gross ist, dass sich auch praktisch wahrnehmbare Mengen des Ions $HSO_4'$ bilden.

## II. Gruppe.

**114. Die Anionen dieser Gruppe** sind: Oxalat-$(C_2O_4)''$, Fluor $(Fl')$, Chromat-$(CrO_4'')$ Bichromation $(Cr_2O_7'')$, Sulfit-$(SO_3'')$ und Thiosulfation $(S_2O_3'')$. Sie geben in neutraler Lösung mit Ba¨, Pb¨ u. Ag˙ Niederschläge, die in verdünnter Salz- oder Salpetersäure löslich sind. Die Kennzeichnung der Anionen dieser Gruppe erfolgt auf Grund der Unlöslichkeit der Baryumniederschläge in Essigsäure.

Das praktische Verfahren zur Kennzeichnung der Repräsentanten dieser Gruppe besteht darin, dass man den mit Ba¨ erhaltenen Niederschlag in Salzsäure löst und zur Lösung tropfenweise Natriumacetat giebt. Bei Gegenwart eines der Anionen tritt sogleich oder nach einigen Minuten eine Fällung[1]) ein. Ist der Baryumniederschlag wegen der Gegenwart von Anionen der ersten Gruppe in verdünnter Salzsäure (man setze bei dem Versuche die Salzsäure nur tropfenweise zu!) nicht vollständig löslich, so filtriert man von dem ungelösten Teile ab und prüft das Filtrat mit Natriumacetat. Die Mittel zur Unterscheidung der Anionen dieser Gruppe ergeben sich aus den folgenden Abschnitten.

**115. Filtrieren von Baryumsulfat.** Bei dem Versuche, „frisch gefälltes" Baryumsulfat durch Filtrieren von einer Flüssigkeit zu trennen, stellt sich ziemlich häufig der Übelstand heraus, dass das ablaufende Filtrat nicht klar ist, — dass der Niederschlag durch das Filter geht. Diese Eigenschaft hängt mit der Kleinheit der Körner von Baryumsulfat zusammen, die von den weiteren Poren des Filters nicht zurückgehalten werden. Das einfachste und in den meisten Fällen auch ausreichende Mittel besteht in der Erzeugung grösserer Krystalle durch Erhitzen der Lösung vor dem Fällen mit Ba¨ und durch tropfenweisen Zusatz der Baryumchloridlösung zur heissen Lösung, bis bei weiterem Zusatze keine Abscheidung mehr eintritt. Nötigenfalls wendet man zum Filtrieren ein Doppelfilter an, indem man zwei Filter so ineinander legt, dass an den beiden Hälften des Trichters je drei Schichten Papier aufeinander liegen.

Ein anderes Verfahren zur Beseitigung der Schwierigkeit beruht darauf, dass bei längerer Berührung des Niederschlags mit der Flüssigkeit die kleineren Körner von Baryumsulfat in grössere über-

---

[1]) Nach diesem Verfahren kann jedoch auch eine Fällung von Baryumhydrophosphat eintreten. Über die Mittel zur Entscheidung, ob dies der Fall ist, siehe Abschnitt (127).

gehen. Diese Umwandlung erfolgt infolge der verschiedenen Löslichkeit der verschieden grossen Körner in der Weise, dass die kleineren, leichter löslichen sich auflösen, und die grösseren wachsen, indem sich auf ihnen das durch Verschwinden der kleinen Krystalle in die Lösung gelangte Baryumsulfat niederschlägt.

Dass der bei der Fällung erhaltene Niederschlag nicht aus gleich grossen Körnern besteht, hat seine Begründung darin, dass die Entstehung des Niederschlags in den ersten Stadien der Fällung rascher erfolgt als in den späteren. Denn die Geschwindigkeit der Entstehung eines festen Stoffs beeinflusst die Grösse der Krystalle in dem Sinne, dass die Krystalle um so grösser ausfallen, je langsamer sie entstehen.

Mit der makroskopisch sichtbaren Beendigung der Bildung des Niederschlags ist nach dem Gesagten kein unveränderlicher Zustand (Gleichgewichtszustand) erreicht. Denn, wie erwähnt, ist eine Lösung, die in Bezug auf kleine Körner gesättigt (also im Gleichgewichte) ist, in Bezug auf grosse Krystalle übersättigt. Deshalb scheidet sich an der Berührungsfläche der grossen Krystalle mit der Flüssigkeit so viel von dem gelösten Stoffe aus, bis diese Krystalle mit der Lösung im Gleichgewichte sind. Da dann aber die Lösung in Bezug auf kleine Krystalle untersättigt ist, ist die Bedingung für ihre weitere Auflösung gegeben.

Der sinnfällige Erfolg längerer Berührung des Niederschlags mit der Flüssigkeit ist also der, dass kleinere Körner verschwunden und grössere dafür entstanden sind.

Für praktische Zwecke genügt es, den Niederschlag mit der Flüssigkeit 20—30 Minuten zu erwärmen. Nach dieser Zeit ist natürlich der Endzustand der Umwandlung nicht erreicht, wohl aber der oben angedeutete Zweck. — Durch Erwärmen wird der Ausgleich der Konzentrationsverschiedenheiten in der Nähe der Krystalle, der durch öfteres Rühren noch wirksam unterstützt werden kann, sowie die Fällung und Auflösung befördert.

**116. Reaktionen des Oxalations und der Oxalate.** Die entsprechende Wasserstoffverbindung — die Oxalsäure — ist eine zweibasische Säure und gehört zu den mittelstarken Säuren. Sie ist stärker wie Essigsäure, aber schwächer wie Salz- oder Salpetersäure. Daraus erklärt sich auch das Verhalten der verschiedenen Säuren zu Baryumoxalat. Die Reaktion:

$$[BaC_2O_4] + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + H_2C_2O_4''$$

findet nur in grösserem Umfange statt, wenn die zum Oxalate gegebene Säure Wasserstoffion in solchem Betrage enthält, dass sich merkliche Mengen von nicht dissociierter Oxalsäure bilden.

Bleioxalat erfordert beim Lösen in Salpetersäure ein grösseres Volum der Säure wie Baryumoxalat. Dies ist ein Anzeichen

dafür, dass die gesättigte Lösung des ersteren weniger Oxalation in der Volumeinheit enthält, wie das Baryumoxalat.

Silberoxalat ist in verdünnter Salpetersäure löslich, in Essigsäure nicht erheblich.

Oxalation giebt mit den Ionen der dreiwertigen Metalle: Aluminium, Chrom und Eisen komplexe Ionen, die die Reaktion dieser Ionen wie die des Oxalations abschwächen. Besonders das Chromoxalation ist sehr beständig und dementsprechend auch die Fällung des Chromions besonders unvollständig, wenn eine Lösung gleichzeitig Oxalation enthält. Mit Baryumion giebt dasselbe erst nach längerem Stehen eine Fällung von Baryumoxalat.

Feste Oxalate geben beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure neben Wasser Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Das letztere brennt beim Anzünden der entweichenden Gase mit charakteristisch blauer Flamme.

Auch beim Erhitzen der trockenen Oxalate findet Zersetzung statt, und zwar bilden sich zunächst die entsprechenden Karbonate, indem Kohlenoxyd entweicht — beispielsweise $CaC_2O_4 = CO + CaCO_3$ —, und schliesslich zerfällt das Karbonat in das Metalloxyd und Kohlendioxyd (vergl. **95**).

Über die Untersuchung einer Lösung auf Oxalation in Gegenwart der anderen Anionen dieser Gruppe vergl. Abschnitt **125**.

**117. Reaktionen des Fluorions und der Fluoride.** Das Calcium-, resp. Baryumfluorid ist in verdünnter Salz- oder Salpetersäure löslich, nicht erheblich dagegen in Essigsäure. Bleifluorid verhält sich entsprechend. Aus diesen Erscheinungen ergiebt sich die auch aus anderen Versuchen abgeleitete Thatsache, dass Fluorwasserstoff weniger dissociiert ist als Salz- oder Salpetersäure.

Mit Silberion giebt Fluorion abweichend von den anderen Halogenionen keine schwer lösliche Verbindung.

Die Reaktionen, die eine sichere Unterscheidung der Fluoride von anderen Salzen mit Anionen dieser Gruppe ermöglichen, beruhen auf den Umsetzungen, die Fluorwasserstoff mit Glas giebt. Wird beispielsweise etwas Calciumfluorid im Reagensrohre mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so entweichen Fluorwasserstoff und Siliciumtetrafluorid, $SiFl_4$, das sich durch Einwirkung des ersteren auf das kieselsäurehaltige Glas bildet. An einem in die entweichenden Gase gehaltenen befeuchteten Glasstabe bildet sich eine weisse Abscheidung von Kieselsäure, deren Entstehung durch das Schema:

$$3SiFl_4 + 3H_2O = 2H_2SiFl_6 + H_2SiO_3$$

zum Ausdrucke kommt. Da diese Reaktion nur mit Fluoriden oder Fluorsilikaten stattfindet, ist sie für die Analyse besonders zu beachten. Bei einem anderen Prüfungsverfahren wird von den Veränderungen Gebrauch gemacht, die Fluorwasserstoff auf einer Glasplatte oder einem Uhrglase, mit denen das Entwickelungsrohr bedeckt wird, bewirkt. Die mit den Dämpfen in Berührung kommende Fläche nimmt eine rauhe Beschaffenheit an.

**118. Ätzen mit Flusssäure.** Die Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf Glas ist ein in chemischen Laboratorien ziemlich häufig angewendetes Hilfsmittel, um auf Glasgefässe Aufschriften zu machen. Zu dem Zwecke wird die Stelle des fraglichen Gegenstands mit der Bunsenflamme vorsichtig erwärmt und mit Paraffin oder Wachs bestrichen, so dass sich ein dünner Überzug davon bildet. In dieser werden mit einem spitzen Gegenstande die beabsichtigten Zeichen bis auf die Fläche des Glases eingeritzt, und darauf wird die Ätzung durch Bestreichen mit einer Lösung von Flusssäure mittels eines Pinsels oder einer Federfahne oder durch längere Einwirkung von gasförmigem Fluorwasserstoff ausgeführt. Auf die erste Weise erhält man glänzende, auf die andere rauhe Ätzungen (G. L. 436). Nach Abwaschen der nicht verbrauchten Flusssäure wird der Überzug durch Erwärmen erweicht und abgewischt. Beim Arbeiten mit Flusssäure ist wegen der schmerzhaften Entzündungen, die Flusssäure bewirkt, Vorsicht geboten.

**119. Reaktionen des Chromat- und Bichromations.** Obwohl Chrom, auch wenn es in dieser Stufe vorliegt, schon bei der Untersuchung nach dem für die Bestimmung der Kationen beschriebenen Verfahren (nach Reduktion mit Schwefelwasserstoff, in der dritten Gruppe) gefunden wird, macht sich doch ein besonderes Eingehen auf die Eigenschaften dieser Ionen nötig, da nicht selten auch die Verbindungen des dreiwertigen Chroms in diese Stufe übergeführt (**57**) und durch die Eigenschaften der Ionen dieser Stufe gekennzeichnet werden.

Wegen der Beziehungen dieser Ionen zu einander wird auf Abschnitt **98** verwiesen, so dass hier die Erwähnung der wichtigsten Reaktionen und der Beziehungen zu den niederen Oxydationsstufen genügen mag.

Die roten, vorwiegend Bichromat-, und die gelben, vorwiegend Chromation enthaltenden Lösungen geben mit:

Baryumion gelbes Baryumchromat, in Essigsäure praktisch unlöslich, in Salz- und Salpetersäure löslich, — mit Bleiion gelbes Bleichromat, das sich in verdünnter Salpetersäure ziemlich schwer löst, — mit Silberion braunrotes Silberchromat. Bei Anwendung einer ziemlich konzentrierten Lösung von Bichromat fällt zunächst

Silberbichromat, das bei höherer Temperatur freiwillig in Chromat übergeht:

$$[Ag_2Cr_2O_7] + H_2O = [Ag_2CrO_4] + H_2CrO_4.$$

Mit Merkuroion geben Chromat-, resp. Bichromatlösungen rotes Merkurochromat.

Von besonderer Wichtigkeit für die Kennzeichnung dieser Oxydationsstufe ist das Verhalten einer schwach angesäuerten Lösung, die Bichromation enthält, zu Wasserstoffperoxyd. Beim Vermischen geeigneter Mengen entsteht eine blaue Färbung, die durch Schütteln mit etwas Äther noch deutlicher sichtbar gemacht werden kann, da der Stoff, dem die blaue Farbe zukommt, in Äther leichter löslich ist als in Wasser.

Die grosse Empfindlichkeit dieser Reaktion benutzt man gegebenenfalls auch, um auf Chromverbindungen der niederen Oxydationsstufen zu prüfen. Zu dem Zwecke wird zunächst mit Wasserstoffperoxyd unter Zusatz von Alkalilauge oxydiert, und die Lösung dann in der angegebenen Weise untersucht.

Die Färbung kommt einer unbeständigen höheren Oxydationsstufe des Chroms oder einer Verbindung mit Wasserstoffperoxyd zu, über deren Zusammensetzung noch Unsicherheiten bestehen. Durch einen Überschuss von Bichromat oder Wasserstoffperoxyd wird die Färbung vernichtet, indem damit leichter Zersetzung unter Entwickelung von Sauerstoff eintritt.

**120. Beziehungen zwischen Chromat- und Chromiion.** Die in Abschnitt **64** erwähnten Beziehungen (3a) und (3b) zwischen dem Bichromation und dem Chromiion, die die Bedingungen der Bildung des ersteren aus dem letzteren betrafen, sind noch mit Bezug auf die entgegengesetzte Umsetzung zu vervollständigen. Diese Reaktion vollzieht sich bei Gegenwart von Wasserstoffion und eines Stoffs, der positive Ladungen aufnehmen oder negative abgeben kann. Das allgemeine Schema für diesen Vorgang ist:

$$Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot} \rightleftarrows 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O + 6(^{\cdot}). \qquad (1)$$

Die Ionen, die keine erhebliche Konzentrationsänderung erfahren, sind zur Vergrösserung der Übersichtlichkeit fortgelassen worden. Mit dem Übergange von einem Verbindungsgewichte Bichromation + Wasserstoffion [1]) in zwei Verbindungsgewichte Chromi-

[1]) Da der Übergang dieser Stufe in die dreiwertige nur in saurer Lösung erfolgt, und nach (98) unter diesen Bedingungen das Chromat- in das Bichromation übergeht, sind die folgenden Schemata mit Bichromation formuliert worden.

ion + Wasser werden also die positiven Ladungen für sechs Verbindungsgewichte eines Stoffs (oder Ions), der (resp. das) eine positive Ladung aufnehmen kann, verfügbar. Der Übergang in Chromiion ist jedoch daran gebunden, dass ein anderer Stoff gleichzeitig (für ein Verbindungsgewicht Bichromation) sechs positive Ladungen aufnimmt oder was den gleichen Erfolg hat, sechs negative Ladungen abgiebt. Dann ist auch die Bedingung erfüllt, dass auf der rechten Seite der Gleichung ein ebenso grosser Überschuss positiver Ladungen vorhanden ist, wie auf der linken.

Zum Verständnisse dieses Schemas wird beispielsweise die Erörterung der Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel beim Einleiten in eine saure Bichromatlösung, sowie die von Sulfit zu Sulfat (unter Beteiligung von Wasser) beitragen. Da bei dem ersteren Vorgange das Schwefelion des Schwefelwasserstoffs seine beiden negativen Ladungen abgiebt, können durch ein Verbindungsgewicht Bichromation drei Verbindungsgewichte Schwefelwasserstoff oxydiert werden, und der Ausdruck lautet:

$$Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot} + 3S'' = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O + 3S\text{ [1]}. \qquad (2)$$

Der Übergang von Sulfition + Wasser in Sulfation + Wasserstoffion erfolgt dann, wenn ein Stoff da ist, der dem entsprechenden Wasserstoff die erforderlichen Ionenladungen abgiebt; vergl. Schema 7 des folgenden Abschnitts. Da ein $SO_3''$-Ion ein Verbindungsgewicht Sauerstoff braucht, werden zwei positive Ladungen benötigt. Da beim Übergange von einem Verbindungsgewichte $Cr_2O_7''$ in $2Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ sechs verfügbar werden, können somit drei Verbindungsgewichte Sulfition durch ein Verbindungsgewicht $Cr_2O_7''$ oxydiert werden.

$$Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot} + 3SO_3'' + 3H_2O = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3SO_4'' + 7H_2O + 6H^{\cdot}, \qquad (3a)$$

resp.

$$Cr_2O_7'' + 8H^{\cdot} + 3SO_3' = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3SO_4'' + 4H_2O. \qquad (3b)$$

Für die Oxydation von Nichtelektrolyten, resp. von Stoffen, deren Dissociation nicht sicher bekannt ist, durch Bichromation verdeutlicht das folgende Schema die Verhältnisse:

$$Cr_2O_7'' + 8H^{\cdot} = H_2O + 6OH + 2Cr^{\cdot\cdot\cdot}. \qquad (1b)$$

So entsteht beispielsweise beim Erwärmen von angesäuerter Bichromatlösung mit Alkohol ($C_2H_6O$), Aldehyd, der verdampft und an seinem Geruche erkannt werden kann. Dieser Stoff hat die Zusammensetzung $C_2H_4O$, unterscheidet sich also von $C_2H_6O$ durch einen Mindergehalt von 2H. Da bei dem Vorgange aber kein Wasserstoff, sondern Wasser entsteht, und zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff zur Oxydation ein Verbindungsgewicht Sauerstoff (**80**), resp. zwei

---

[1] Bisweilen erfolgt bei dieser Umsetzung infolge mangelnder Säure die Abscheidung von grünem Chromhydroxyd oder braunem Chromdioxyd, resp. einem entsprechenden Hydrate. Für die beabsichtigte Reduktion des Chromations durch Schwefelwasserstoff ist deshalb ein hinreichender Zusatz von Salzsäure zu machen.

Verbindungsgewichte Hydroxyl benötigen, ergiebt sich, dass durch ein Verbindungsgewicht Bichromation bei Gegenwart von Wasserstoffion drei Verbindungsgewichte Alkohol oxydiert werden. Wie lautet demnach die Gleichung für diesen Vorgang?

**121. Reaktionen des Sulfitions und des Schwefeldioxyds.** Die Versuche werden mit einer gesättigten Lösung von Schwefeldioxyd (s. Abschnitt **122**), die mit Kali- oder Natronlauge neutralisiert wird, angestellt. Die Lösung giebt mit Baryumion weisses, in verdünnter Salz-, resp. Salpetersäure reichlich (in Essigsäure aber nur ziemlich wenig) lösliches Baryumsulfit. Das Bleisulfit verhält sich ganz ähnlich.

Die Lösungen dieser Niederschläge in Salz- oder Salpetersäure (das Bleisulfit giebt natürlich nur mit Salpetersäure eine klare Lösung, mit Salzsäure entsteht sogleich Bleichlorid) haben die Eigenschaft, dass sie sich bei Zutritt von Luft trüben. Dies beruht auf der Bildung von Sulfation durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. In gleicher Weise, nämlich durch eine Veränderung des betreffenden festen Salzes, erklärt sich die Thatsache, dass eine frisch bereitete Lösung von Alkalisulfit mit Baryumion bisweilen einen in Salz- und Salpetersäure nicht vollkommen löslichen Niederschlag giebt. Die Sulfitlösungen können durch Zusatz von etwas Alkohol oder Zucker haltbarer gemacht werden, da diese Stoffe die Geschwindigkeit der Oxydation durch Luftsauerstoff verlangsamen (Bigelow).

Mit Silberion giebt eine Lösung von Sulfition weisses Silbersulfit, welches in Säuren, Ammoniak und in einem Überschusse von Sulfitlösung löslich ist. Die Auflösung in Sulfit erfolgt wahrscheinlich unter Bildung eines komplexen Ions von der Zusammensetzung $(SO_3Ag)'$. Weder dieses, noch festes Silbersulfit sind sehr beständig; denn beim Erwärmen der Lösung, resp. des Niederschlags mit Wasser scheidet sich graues, metallisches Silber ab, indem sich gleichzeitig Schwefeldioxyd und Sulfation bilden:

$$2(SO_3Ag)' = SO_4'' + SO_2 + 2\,Ag, \tag{1}$$

resp.

$$2[Ag_2SO_3] = 2\,Ag^{\cdot} + SO_4'' + 2\,Ag + SO_2. \tag{2}$$

Beim Ansäuern einer Sulfitlösung oder beim Übergiessen von festem Sulfit mit verdünnten Säuren entweicht Schwefeldioxyd, das an seinem charakteristischen Geruche (der jedermann vom Anbrennen eines Schwefelhölzchens bekannt ist) erkannt werden kann.

Die Bildung desselben ist ähnlich wie die von Kohlendioxyd bei der Zersetzung von Karbonaten (**96**) eine Folge des Zerfalls der nach:

$$2\,H^{\cdot} + SO_3'' \rightleftarrows H_2SO_3 \tag{3}$$

gebildeten Säure in Dioxyd und Wasser.

Ein empfindlicheres Reagens auf Schwefeldioxyd ist Kaliumjodat. Mit einer Lösung von diesem und mit Stärkelösung (**144**) wird Fil-

trierpapier getränkt und in passende Streifen geschnitten. Die befeuchteten Streifen werden bei Berührung mit Schwefeldioxyd blau. Die beim Auflösen des Schwefeldioxyds in Wasser entstehenden Sulfition und Wasserstoffion reduzieren das Jodation ($JO_3'$) nach dem Schema:

$$2JO_3' + 5SO_3'' + 2H^{\cdot} = 2J + 5SO_4'' + H_2O \quad (4)$$

zu Jod, das mit Stärke blaue Jodstärke bildet. Bei längerer Einwirkung oder bei unverhältnismässig grossen Mengen von Schwefeldioxyd findet schon nach kürzerer Zeit wieder Entfärbung statt infolge der Reaktion:

$$SO_3'' + 2J + H_2O = SO_4'' + 2J' + 2H^{\cdot}, \quad (5)$$

d. h. infolge der weiteren Reduktion des Jods zu Jodion.

Durch Summation der beiden Schemata gelangt man zu dem folgenden:

$$2JO_3' + 6SO_3'' = 6SO_4'' + 2J'. \quad (6)$$

Dieses anscheinend einfachere Schema bringt zwar die quantitativen Beziehungen zwischen den verschwindenden und entstehenden Ionen zum Ausdrucke, es erweist sich aber aus dem Grunde den anderen gegenüber als unvollständig, insofern es nicht die Bedingungen, beispielsweise die Gegenwart von Wasserstoffion für das Stattfinden der Umsetzung (wenigstens nicht unmittelbar) erkennen lässt.

Ausser für Jodation und Luftsauerstoff ist Sulfition + Wasser noch für zahlreiche andere Stoffe Reduktionsmittel, beispielsweise gegenüber Chromat- und Permanganation. Das Oxydationsprodukt des Sulfitions + Wasser ist Sulfation + Wasserstoffion. Das allgemeine Schema für diese Reaktion ist:

$$SO_3'' + H_2O + 2(^{\cdot}) = SO_4'' + 2H^{\cdot}, \quad (7)$$

resp.

$$SO_3'' + H_2O = SO_4'' + 2H^{\cdot} + 2('), \quad (8)$$

d. h. der oxydierende Stoff muss die Eigenschaft haben, entweder positive Ladungen abzugeben, resp. negative Ladungen aufzunehmen. Ferri-, resp. Merkuriion, die zu Ferro-, resp. Merkuroion reduziert werden, sind Beispiele der ersten Art, die Entfärbung von Jod ein Beispiel der zweiten Art; vgl. ferner die Reduktion von Arsenlösungen (**43**).

**122. Darstellung von Schwefeldioxyd.** Beim Erhitzen von metallischem Kupfer, das zu diesem Zwecke in Blechform und in Bänder zerschnitten angewendet wird, mit konzentrierter Schwefelsäure löst sich ersteres auf, während gleichzeitig Schwefeldioxyd entweicht nach dem Schema:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O. \quad (1)$$

Die Anordnung ergiebt sich durch beistehende Figur. Der „Rundkolben" muss aus stärkerem Glase sein; durch das Trichterrohr wird die Säure (etwas mehr als die doppelte der der Rechnung nach obiger Formel entsprechenden Menge) eingegossen. Die Flüssigkeitssäule im Trichterrohre bildet einen beweglichen Verschluss für das Schwefeldioxyd, so dass das Gas für den Fall der Verstopfung der anderen Ableitung einen Ausweg findet. Das Erhitzen wird in einem Sandbade, einer mit Seesand gefüllten Schale, in die der Kolben gesetzt wird, mit Hilfe eines stärkeren Brenners vorgenommen. Das Rohr r ist mit Stücken von Kaliumsulfat gefüllt. das dazu dient, Dämpfe von

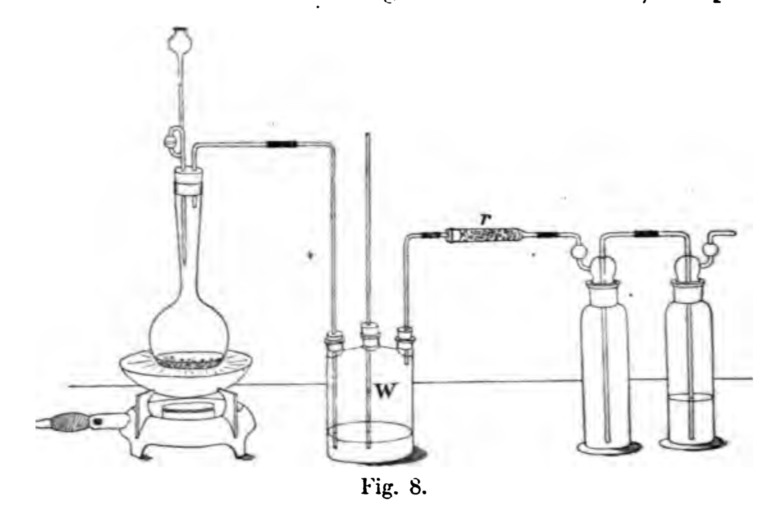



Fig. 8.

Schwefelsäure zurückzuhalten. Das Kaliumsulfat bildet damit Kaliumhydrosulfat (oder Kaliumbisulfat):

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4. \qquad (2)$$

Durch die angedeutete Schaltung der Waschflasche wird das Zurücksteigen des Wassers in die dreihalsige, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Flasche W verhindert. Der Versuch muss unter dem Abzuge, resp. in einem besonderen Raume vorgenommen werden, da Entweichen von Schwefeldioxyd meistens nicht zu vermeiden ist.

Die gesättigte Lösung hat den stechenden Geruch des Gases und färbt blaues Lackmuspapier rot. Die schweflige Säure (d. i. die Lösung des Dioxyds) ist eine mittelstarke zweibasische Säure. Die Lösungen der Dialkalisulfite reagieren deutlich alkalisch, infolge der Hydrolyse:

$$SO_3'' + H_2O = HSO_3' + OH'. \qquad (3)$$

Als Nebenprodukt wird bei diesem Vorgange Kupfersulfat gewonnen.

Zu dem Zwecke wird der erkaltete Kolbeninhalt mit dem doppelten Volum Wasser (Vorsicht, die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark) vermischt, nötigenfalls erwärmt und vom ungelösten Rückstande abfiltriert. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt und zur Krystallisation der freiwilligen Abkühlung überlassen.

**123. Thiosulfation,** $S_2O_3''$. Die Reaktionen dieses Ions, die mit einer Lösung von Natriumthiosulfat ($^1/_{10}$ Verbindungsgewicht auf 1 Liter Lösung) angestellt werden, sind die folgenden. Mit Baryumchlorid giebt die Lösung einen weissen Niederschlag von Baryumthiosulfat, das in Essigsäure ziemlich wenig, in Salpetersäure leichter löslich ist. Die Lösung in Salpetersäure trübt sich nach einigem Stehen, indem sich fein verteilter Schwefel abscheidet infolge der Reaktion:

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} = HSO_3' + S. \quad (1)$$

Dieser Vorgang (1) erfolgt immer, sobald zur Lösung eines Thiosulfats Wasserstoffion gegeben wird, und zwar ist die Geschwindigkeit des Vorgangs dem Logarithmus der Konzentration des Wasserstoffions proportional (v. Oettingen). Schon die geringe Menge von Säure, die sich durch Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft bildet, ist hinreichend, um Opaleszenz der Lösung hervorzurufen. Aus dem Grunde ist es schwer, eine Lösung durch Filtrieren klar zu bekommen. In konzentrierteren Lösungen oder bei grossem Überschusse von Wasserstoffion findet gleichzeitig Entwickelung von Schwefeldioxyd statt, was in dem Schema:

$$S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = H_2O + SO_2 + S \quad (2)$$

zum Ausdrucke kommt.

Baryumthiosulfat hat die Eigenschaft, leicht übersättigte Lösungen zu bilden. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

Bleiacetat giebt mit Thiosulfation einen weissen Niederschlag, der im Überschusse von Thiosulfat und in Salpetersäure löslich ist.

Mit Silberion entsteht eine weisse Fällung, die bei einem Überschusse von Thiosulfat wieder verschwindet, infolge der Bildung eines komplexen, silberhaltigen Ions, dem wahrscheinlich die Zusammensetzung $(AgS_2O_3)'$ zukommt.

Das feste Silberthiosulfat wie das komplexe Ion sind jedoch wenig beständig. Ersteres schwärzt sich sehr rasch, indem es unter Aufnahme von Wasser in Schwefelsilber übergeht, wobei die Lösung infolge der Bildung von Schwefelsäure sauer wird:

$$[Ag_2S_2O_3] + H_2O = Ag_2S + 2H^{\cdot} + SO_4''. \quad (3)$$

Die Lösung trübt sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen, durch Abscheidung von Schwefel und Schwefelsilber, was durch folgendes Schema zum Ausdrucke gebracht wird:

$$2AgS_2O_3' = Ag_2S + SO_4'' + SO_2 + S. \quad (4)$$

Wie das Sulfition, so ist auch das Thiosulfation für viele Stoffe Reduktionsmittel.

Das allgemeine Schema für diese Vorgänge, bei denen es in Tetrathionation $S_4O_6''$ übergeht, ist das folgende:

$$2S_2O_3'' + 2(^{\cdot}) = S_4O_6'', \qquad (5)$$

resp.

$$2S_2O_3'' = S_4O_6'' + 2('), \qquad (6)$$

d. h. die Oxydation des Thiosulfations durch ein anderes Ion zu Tetrathionation ist entweder mit Verschwinden positiver oder mit gleichzeitigem Entstehen negativer Ladungen verbunden. Ein Oxydationsmittel der ersten Art ist Ferriion, welches zunächst mit Thiosulfat eine rote Färbung giebt, die nach einigem Stehen infolge des Übergangs von Ferriion in Ferroion verschwindet. Jod-Jodkaliumlösung (**144**), die durch Thiosulfat entfärbt wird, indem sich dabei Jodion bildet:

$$2S_2O_3'' + 2J = S_4O_6'' + 2J', \qquad (7)$$

ist ein Beispiel der zweiten Gruppe von Oxydationsmitteln.

**124. Kennzeichnung von Sulfit- neben Thiosulfation.** Die Schwierigkeiten, die die Unterscheidung beider Ionen infolge der Ähnlichkeit vieler Eigenschaften macht, betreffen im besonderen die Kennzeichnung des Sulfitions neben Thiosulfation, da die Schwefelabscheidung beim Ansäuern einer Lösung, die Thiosulfation enthält, ein ziemlich empfindliches Kriterium für das Thiosulfation ist.

Die Schemata (5. **121**, resp. 7. **123**) für die Oxydation dieser Ionen durch Jod lassen nun in Übereinstimmung mit den wirklichen Verhältnissen erkennen, dass bei der Oxydation von Sulfition Wasserstoffion entsteht, während bei der des Thiosulfations die Lösung neutral bleibt. Dieses unterschiedliche Verhalten kann daher zur Kennzeichnung von Sulfition neben Thiosulfation benutzt werden, da die Erhöhung der Konzentration des Wasserstoffions, das Eintreten saurer Reaktion, leicht festgestellt werden kann. Zur Prüfung auf Sulfition wird die Lösung neutralisiert, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (wobei letzteres nur als Lösungsmittel dient, Abschnitt **144**) tropfenweise, so lange noch Entfärbung erfolgt, vermischt und ihre Reaktion gegen Lackmuspapier ermittelt. Ein etwaiger Überschuss von Jod, der die Erkennung der sauren Reaktion erschweren würde, wird nötigenfalls durch eine geringe Menge von Thiosulfat entfernt. Die Jodlösung lässt man aus einer zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre, die man am anderen Ende mit einem Finger verschliesst, durch zeitweise Aufhebung des Verschlusses zutropfen.

In zweifelhaften Fällen, bei kleinen Konzentrationen des Thiosulfations, ist die Entscheidung durch einen Vergleichsversuch mit reinem Thiosulfat sicher zu führen.

Die Änderung des Verhaltens der Lösung gegen Lackmus kann man noch bequemer durch Lackmuslösung feststellen, von der man mehrere Tropfen zur ursprünglichen Lösung giebt, bis diese schwach violett gefärbt ist.

**125. Kennzeichnung des Oxalations neben den anderen Anionen dieser Gruppe.** Erfahrungsgemäss begegnet die sichere Feststellung des Oxalations besonders in Gemischen von Salzen mehrerer Anionen einigen Schwierigkeiten, so dass mit Bezug auf diesen Punkt nicht selten Fehler begangen werden. Das nachfolgend beschriebene Verfahren gewährleistet eine hinreichend sichere Entscheidung dieser Frage auch unter der Voraussetzung, dass ein Gemisch von Salzen aller anderen Anionen dieser Gruppe vorliegt.

Die auf Anionen zu prüfende Lösung wird mit Alkohol und verdünnter Salzsäure erwärmt. Dadurch wird Bichromation zu Chromiion reduziert, Sulfition wird unter Entweichen von Schwefeldioxyd, Thiosulfation unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel zersetzt. Das Erwärmen ist gegebenenfalls fortzusetzen, bis der Alkohol verdampft ist, und der zunächst milchig ausfallende Schwefel eine zum Filtrieren geeignete Beschaffenheit angenommen hat. Aus dem Filtrate wird das Chromiion mit Ammoniak gefällt und das Chromhydroxyd abfiltriert. Die chromfreie Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und (nach Erhitzen zum Sieden) tropfenweise mit Baryumchlorid vermischt. Der dabei entstehende Niederschlag, der aus Baryumsulfat, -fluorsilikat, -fluorid und -oxalat bestehen kann, wird unter Beachtung von (**115**) filtriert und nach Auswaschen in der folgenden Weise auf Oxalation geprüft.

Das weitere Verfahren gründet sich darauf, dass bei der Wechselwirkung von Baryumoxalat mit Permanganat- und Wasserstoffion Kohlendioxyd entsteht, dass beim Auffangen in Barytwasser eine weisse Abscheidung von Baryumkarbonat giebt. Der Niederschlag, resp. ein Teil davon, wird in einem Reagensrohre mit 5—10 ccm verdünnter Schwefelsäure erwärmt — wodurch Baryumoxalat in Baryumsulfat umgewandelt wird, während Oxalation zum grösseren Teile als nicht dissociierte Oxalsäure in Lösung geht — und mit einer hinreichenden Menge Permanganatlösung (**145**) (d. h. bis die rote Farbe des Permanganations bestehen bleibt) versetzt. Das Reagens-

rohr a wird sogleich mit einem passenden Gummistopfen verschlossen, durch den ein Rohr von der beistehenden Gestalt geführt ist.

Den längeren Schenkel des Rohrs lässt man in ein mit etwas Barytwasser beschicktes Gefäss (b) münden, während man die Öffnung des Reagensrohrs b mit einem Pfropfen von Watte gegen Zutritt von Luft (die ebenfalls Kohlendioxyd enthält) lose verschliesst.

Da die ziemlich erhebliche Flüssigkeitsmenge in a beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd löst, die erst bei längerem Erwärmen entweichen, wird das Entwickelungsrohr in der beistehend abgebildeten Weise in ein weiteres Gefäss (c), welches heisses Wasser enthält, getaucht. Bei Gegenwart von Oxalsäure bildet sich nach einigen Minuten eine weisse Abscheidung von Baryumkarbonat, das bei Zusatz von Essigsäure unter Aufbrausen in Lösung geht. Der Stopfen, durch den a geführt ist, darf das Rohr c nicht dicht verschliessen.

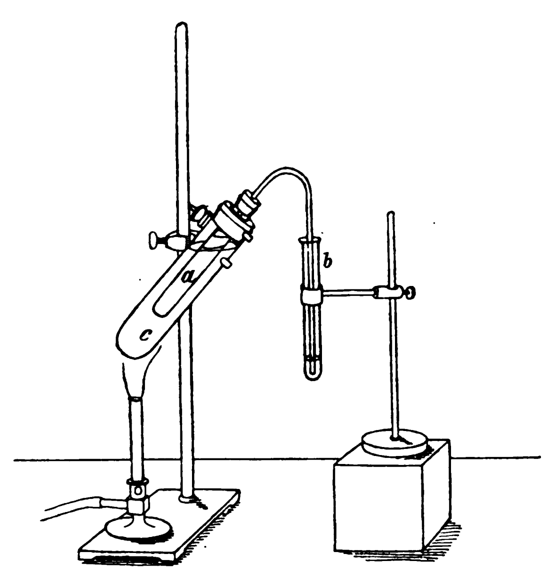


Fig. 9.

Dieses Verfahren ist zwar nicht besonders empfindlich, doch lässt sich dieser Umstand wenigstens teilweise durch Anwendung einer grösseren Menge zur Herstellung des Baryumniederschlags kompensieren.

### III. Gruppe.

**126.** Die Anionen dieser Gruppe geben in neutraler Lösung mit den typischen Kationen (**110**) Niederschläge; die Baryumniederschläge sind auch in Essigsäure löslich. Von den Anionen der folgenden Gruppe unterscheiden sie sich durch die Löslichkeit der Silberniederschläge in Säuren. Von diesem Umstande wird gegebenenfalls Gebrauch gemacht, um diese Anionen von anderen zu trennen.

Die nähere Unterscheidung wird mit Hilfe der speziellen Reak-

tionen geführt. In diese Gruppe gehören: Phosphat-, Arsenit-, Arseniat-, Borat-, Silikat-, Karbonat- und Tartration. (Vgl. die Tabelle zur Untersuchung auf Anionen.)

**127. Anionen der Phosphorsäure.** Zu den Versuchen wird eine Lösung von Dinatriumhydrophosphat verwendet, die $^1/_{20}$ Verbindungsgewicht $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ im Liter enthält. Die Lösung reagiert schwach alkalisch, da sie zu einem geringen Betrage nach dem Schema:

$$2 Na^{\cdot} + HPO_4'' + H_2O = 2 Na^{\cdot} + OH' + H_2PO_4'$$

hydrolysiert ist.

Diese Lösung giebt mit Baryumion eine Fällung von Baryumhydrophosphat, $BaHPO_4$, das sehr leicht in Salz oder Salpetersäure, dagegen nur in einem grösseren Volum Essigsäure löslich ist. Der mit Bleiacetat erhaltene Niederschlag löst sich noch schwieriger in Essigsäure.

Silberphosphat sieht gelb aus und zeigt ähnliches Verhalten gegen Säuren wie Baryumphosphat. In Ammoniak ist der Niederschlag aus den beim Silberchlorid schon genannten Gründen ebenfalls löslich.

Mit Ferriion giebt Dinatriumphosphat eine weisse Fällung, deren Löslichkeitsprodukt sehr klein ist, so dass Ferriphosphat in Essigsäure praktisch unlöslich ist. Diese Eigenschaft wird bisweilen benutzt, um die Anionen der Phosphorsäure bei der Bestimmung der Kationen an Stelle des in Abschnitt (**59**) beschriebenen Verfahrens aus einer Lösung zu schaffen.

Magnesium- und Ammoniumion fällen aus Phosphatlösungen Magnesiumammoniumphosphat (**99** und **102**).

Mit Ammoniummolybdat giebt die Lösung eines Phosphats, resp. von Phosphorsäure eine gelbe Fällung von Ammoniumphosphormolybdat $[(NH_4)_3PO_4 . 12 MoO_3]$. Die Reaktion muss bei Gegenwart von Salpetersäure[1]) angestellt werden, so dass die Lösung deutlich sauer reagiert, da der Niederschlag in Ammoniak und Alkalilaugen löslich ist und deshalb gegebenenfalls nicht entsteht (vgl. den Abschnitt über Molybdän).

Die Umsetzung erfolgt ziemlich langsam und wird daher zweckmässig durch Erwärmen auf 40° beschleunigt.

[1]) Bisweilen tritt hierbei eine Abscheidung von Molybdänsäure ein, die aber durch einen weiteren, die Reaktion nicht beeinträchtigenden Zusatz von Säure wieder in Lösung gebracht wird.

Diese Reaktion wurde schon früher (58) erwähnt, und sie dient im besonderen auch dazu, den nach Abschnitt **114** (Fussnote) erhaltenen Niederschlag auf einen Gehalt an Baryumphosphat zu prüfen. Zu dem Zwecke wird der durch Natriumacetat erhaltene Niederschlag abfiltriert und mit einer zu seiner vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge Essigsäure behandelt. Da Baryumphosphat viel leichter durch Essigsäure zersetzt wird wie das Oxalat, Fluorid oder Chromat, geht gegebenenfalls auch vorwiegend das Phosphat in Lösung. Von dem ungelösten Teile wird abfiltriert und die zur Verkleinerung des Volums nötigenfalls eingedampfte Lösung mit Ammoniummolybdat + Salpetersäure geprüft.

**128. Dissociationsverhältnisse der Phosphorsäure.** Die schon bei der Schwefelsäure (**112**) erwähnten verwickelteren Dissociationsverhältnisse sind bei der Phosphorsäure noch komplizierter. Man hat hier drei Stufen der Dissociation zu unterscheiden:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4{'}, \qquad (1)$$
$$H_2PO_4{'} \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4{''}, \qquad (2)$$
$$HPO_4{''} \rightleftarrows H^{\cdot} + PO_4{'''}. \qquad (3)$$

Wie schon (69) erwähnt, hängt die Löslichkeit der schwer löslichen Phosphate, die die Anionen $HPO_4{''}$, resp. $PO_4{'''}$ in die Lösung schicken, in Säuren mit dem Grade der Dissociation der Ionen $H_2PO_4{'}$, resp. $HPO_4{''}$ nach (2), resp. (3) zusammen. Die Thatsache, dass Salze des Typus $BaHPO_4$, resp. $Ag_3PO_4$ in Essigsäure löslich sind, obwohl Phosphorsäure wegen der Dissociation in erster Stufe eine stärkere Säure als Essigsäure ist, ist ein Anzeichen dafür, dass die Umsetzungen:

$$[BaHPO_4] + H^{\cdot} \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + H_2PO_4{'}, \qquad (4)$$
$$[Ag_3PO_4] + H^{\cdot} \rightleftarrows 3\,Ag^{\cdot} + HPO_4{''}, \qquad (5a)$$

resp.

$$[Ag_3PO_4] + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 3\,Ag^{\cdot} + H_2PO_4{'} \qquad (5b)$$

stattfinden. Da die geringe Konzentration der Essigsäure an Wasserstoffion diese Umsetzung (mit den schwer löslichen Salzen, in deren gesättigten Lösungen die Konzentration des fraglichen Anions nur klein ist) bewirkt, muss man schliessen, dass die Dissociation in zweiter, resp. dritter Stufe ziemlich, resp. sehr geringfügig ist.

Dadurch erklärt es sich auch, dass eine Lösung von Phosphorsäure mit den Kationen: $Ba^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, resp. $Ag^{\cdot}$ keine Niederschläge giebt. Die Säure enthält so wenig von den Anionen $HPO_4{''}$, resp. $PO_4{'''}$, dass das Löslichkeitsprodukt der betreffenden Salze nicht erreicht wird. Dass die Lösungen von Mono-, resp. Dialkaliphosphaten Niederschläge geben und daher verhältnismässig mehr von den Anionen enthalten, steht damit in Einklang, dass die Dissociation nach Stufe (2), resp. (3) infolge des geringeren Gehalts an Wasserstoffion in weiterem Umfange stattfindet als bei der Phosphorsäure. Denn bei der Dissociation z. B. des Monoalkaliphosphats in erster Stufe nach:

$$NaH_2PO_4 \rightleftarrows Na^{\cdot} + H_2PO_4{'}$$

entsteht kein Wasserstoffion, welches die Dissociation von $H_2PO_4{'}$ nach (2) und (3) aus den in Abschnitt **89** erörterten Gründen einschränken würde. Das Dinatriumhydrophosphat enthält aus entsprechenden Gründen verhältnismässig mehr von den Ionen $HPO_4{''}$, resp. $PO_4{'''}$ als Phosphorsäure (siehe auch G. L. S. 371 und 372).

Diese Verhältnisse werden ferner durch die schon erwähnte Thatsache illustriert, dass das Dialkali- und noch mehr das Trialkaliphosphat durch Wasser hydrolysiert wird. Die Darlegungen in Abschnitt 71 führen somit ebenfalls zu der Auffassung, dass die Ionen $H_2PO_4'$, resp. $HPO_4''$ den Charakter mittelstarker, resp. schwacher Säuren haben.

**129. Basizität der Phosphorsäure.** Phosphorsäure wird auf Grund der Thatsache, dass sie auch Salze von der Zusammensetzung beispielsweise $Ag_3PO_4$ bildet, als dreibasisch bezeichnet. Diese Bezeichnung steht jedoch mit der in Abschnitt 112 (Fussnote) angegebenen Definition der Basizität nach der Zahl der Verbindungsgewichte Hydroxylion, die durch ein Formelgewicht der Säure neutralisiert werden, insofern in Widerspruch, als danach mit Berücksichtigung des im vorigen Abschnitte Gesagten durch ein Formelgewicht Phosphorsäure etwas weniger als zwei Verbindungsgewichte Hydroxylion neutralisiert werden.

Der Unterschied erwächst aus dem oben erwähnten Umstande, dass der Begriff der Basizität in verschiedenem Sinne benutzt wird, indem damit das eine Mal das Verhalten der Phosphorsäure gegenüber Basen, das andere Mal die Zusammensetzung gewisser schwer löslicher Salze hervorgehoben wird.

Die Zweideutigkeit tritt auch in anderen Fällen hervor, wenn ein oder mehrere Verbindungsgewichte Wasserstoff sich in sehr abgeschwächtem Grade als Säure bethätigen, so dass die Umsetzung nach (3) 71 mit einer (dem Formel gewicht) entsprechenden Menge einer Base unvollständig bleibt, resp. die löslichen Salze beim Auflösen in auffälliger Weise hydrolysiert werden.

In den folgenden Abschnitten werden noch mehrere derartige Fälle entgegentreten.

**130. Pyrophosphation.** Erhitzt man etwas Dinatriumphosphat in einem Porzellantiegel, so schmilzt es und erstarrt nach einiger Zeit wieder. Hierbei geht es unter Abgabe von Wasser in Pyrophosphat:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

über. Die frisch bereitete Lösung desselben reagiert deutlich alkalisch und giebt mit Baryum-, Blei- und Silberion weisse Niederschläge, welche in Essigsäure wenig, dagegen in Salz- und Salpetersäure leicht löslich sind. Bemerkenswert ist die verschiedene Farbe des Silberortho-[1]) und -pyrophosphats. Ersteres sieht bekanntlich (**127**) gelb aus.

**131. Metaphosphation.** Verwendet man Natriumammoniumhydrophosphat — dasselbe Salz, welches zur Herstellung der Phosphorsalzperle dient, und das deshalb auch Phosphorsalz genannt wird — an Stelle des Dinatriumphosphats, so bleibt als Glührückstand Natriummetaphosphat:

$$NaNH_4HPO_4 = NH_3 + H_2O + NaPO_3.$$

[1]) Die gewöhnliche Phosphorsäure wird zur Unterscheidung von Pyro- und Metaphosphorsäure auch wohl Orthophosphorsäure genannt; die Salze entsprechend Orthophosphate.

Die Lösung der Schmelze giebt mit Baryum- und Bleiion weisse, in Essigsäure nicht, dagegen in Salpetersäure lösliche Niederschläge. Das Silbersalz sieht ebenfalls weiss aus, ist aber leicht löslich, weshalb nur bei Verwendung konzentrierter Lösungen eine Abscheidung entsteht. Eiweisslösung wird durch Metaphosphorsäure (oder Metaphosphat plus Essigsäure) koaguliert.

Die Lösungen von Pyro- und Metaphosphorsäure sind unbeständig und gehen unter Aufnahme von Wasser in Orthophosphorsäure über.

**132. Anionen des dreiwertigen Arsens** (vgl. Abschnitt 42). Eine für die folgenden Versuche geeignete Lösung erhält man durch Auflösen von Arsentrioxyd in Kalilauge und Neutralisieren des Überschusses der letzteren mit verdünnter Salpetersäure. Arsentrioxyd löst sich zwar auch in Wasser und bildet eine schwach saure Lösung, doch erfolgt der Vorgang sehr langsam, da Arsentrioxyd sich nur schwierig mit Wasser benetzt. Der angedeutete Weg führt rascher zum Ziele.

Für ein Liter Lösung verwende man $^1/_{20}$ Verbindungsgewicht $As_2O_3$.

Die Lösung giebt mit Baryumion nur in konzentrierten Lösungen eine Fällung von Baryumarsenit, mit Bleiion dagegen auch in verdünnteren Lösungen weisses, in Essigsäure lösliches Bleiarsenit.

Mit Silbernitrat giebt die Lösung eine undeutliche Fällung von gelblichweissem Silberarsenit von der Zusammensetzung: $Ag_3AsO_3$, die bei Zusatz einiger Tropfen Alkalilauge erheblich stärker wird.

Dies ist eine Folge davon, dass eine neutrale Lösung eines Arsenits wenig Arsenition enthält; denn da das Arsenit mit Wasser nach dem Schema:

$$AsO_3''' + 3H^{\cdot}OH' \rightleftarrows H_3AsO_3 + 3OH' \qquad (1)$$

reagiert, wird durch Zusatz von Salpetersäure zur Neutralisation von OH' fast alles $AsO_3'''$ in $H_3AsO_3$ übergeführt, und die Lösung enthält nur so viel Arsenition, als der Dissociation der arsenigen Säure entspricht. Umgekehrt bewirkt Zusatz von OH' eine Vermehrung der Konzentration des Arsenitions und damit eine Verstärkung der Eigenschaften des Arsenitions.

Silberarsenit ist in Säuren (auch Essigsäure), Ammoniak[1]) und Ammoniumnitrat löslich. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Erwärmen eine Abscheidung von Silber, während Arsenit- zu Arseniation oxydiert wird. Formal wird die Reaktion durch das Schema:

$$AsO_3''' + 2Ag^{\cdot} + H_2O = AsO_4''' + 2Ag + 2H^{\cdot} \qquad (2)$$

ausgedrückt.

---

[1]) Doch bewirkt auch Ammoniak dem eben bemerkten Verhalten von Basen zufolge zunächst eine Vermehrung der Fällung des Silberarsenits.

Nach der Zusammensetzung des Silbersalzes ist die arsenige Säure dreibasisch, dagegen reagiert die Lösung des Salzes, welches auf ein Verbindungsgewicht Arsen ein Verbindungsgewicht Natrium enthält, infolge Hydrolyse bereits alkalisch. Dies kommt daher, dass die Dissociation in erster Stufe schon recht schwach, etwa der Dissociation der Phosphorsäure in zweiter Stufe entsprechend, ist.

Der Vergleich geschieht auf Grund der Annahme, dass in der Lösung die nicht dissociierte Säure die Zusammensetzung $H_3AsO_3$ hat. Thatsächlich liegen die Verhältnisse etwas komplizierter (vgl. G. L. 717), wenn auch nicht wesentlich anders. Durch die Berücksichtigung der Besonderheiten würde die Darstellung nur weniger übersichtlich.

**133. Anionen des fünfwertigen Arsens.** Die Herstellung der benötigten Lösung geschieht in derselben Weise, wie in Abschnitt **43** angegeben. Die eingedampfte Lösung wird mit Alkalilauge neutralisiert und auf das erforderliche Volum ($^1/_{40}$ Verbindungsgewicht $As_2O_5$ auf 1 Liter) verdünnt.

Die neutrale Lösung giebt mit Baryumion eine weisse, in Essigsäure lösliche Fällung. Durch Bleiacetat wird weisses, in Essigsäure ziemlich schwer, in Salpetersäure leicht lösliches Bleiarseniat gefällt.

Silberarseniat sieht rotbraun aus und ist in Ammoniak und Säure löslich.

Mit Magnesium- und Ammoniumion giebt eine Arseniatlösung einen weissen Niederschlag von Magnesiumammoniumarseniat (s. Abschnitt **26**), der dem entsprechenden Phosphatniederschlage (**102**) vollkommen gleicht. Die Ähnlichkeit der Reaktionen der Phosphate und Arseniate ist noch vollständiger, insofern Arseniate auch die Reaktion mit Ammoniummolybdat geben (**127**). Die Fällung tritt jedoch noch langsamer ein.

Wegen der grossen Ähnlichkeit der Eigenschaften der Anionen der Arsensäure mit denen der Phosphorsäure muss man sich die Regel merken, eine Lösung, welche nach der Untersuchung auf Kationen Arsen enthält, erst nach Entfernung desselben (also das Filtrat der zweiten Gruppe) mit Ammoniummolybdat auf die Anionen der Phosphorsäure zu prüfen.

Die Analogien betreffen besonders auch die Dissociationsverhältnisse der Säuren, so dass mit Bezug auf diese Frage auf das früher (128) Gesagte verwiesen werden kann.

**134. Unterscheidung zwischen Arsenit- und Arseniation.** Zur Prüfung auf Arsenition wird die fragliche Lösung mit einer alkalischen Lösung von Kupfersulfat und Weinsäure [welche nur den

Zweck hat, die Fällung des Kupriions durch Hydroxylion zu verhindern (**139**)] erwärmt. Arsenition geht dabei in Arseniation über, während Kupri- zu Kuproion reduziert wird, welches mit Hydroxylion rotgelbes Oxydul giebt. Das Schema für diese Umsetzung ist:

$$2Cu^{\cdot\cdot} + AsO_3''' + H_2O = 2Cu^{\cdot} + AsO_4''' + 2H^{\cdot}. \qquad (1)$$

Dieser Vorgang entspricht ganz der in Abschnitt **132** erwähnten Reaktion (2).

Um Arseniation zu kennzeichnen, wird die gegebene Lösung mit Salzsäure und Kaliumjodid vermischt; eintretende Gelbfärbung, welche von gebildetem Jod herrührt, ist ein Anzeichen für die Gegenwart von Arseniation. Der schematische Ausdruck des Vorgangs ist:

$$AsO_4''' + 2H^{\cdot} + 2J' \rightleftarrows AsO_3''' + J_2 + H_2O. \qquad (2)$$

Der Vorgang kann auch in der entgegengesetzten Richtung erfolgen, wie daraus hervorgeht, dass eine neutrale Lösung von arseniger Säure bei Zusatz von etwas Natriumhydrokarbonat Jodjodkaliumlösung entfärbt, resp. festes Jod unter Entfärbung auflöst.

**135. Reaktionen der Anionen der Borsäure.** Für die Versuche bereitet man sich eine Lösung von Borax (Dinatriumtetraborat, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ ($^1/_4$ Verbindungsgewicht auf 1 Liter), die mit Salpetersäure neutralisiert wird.

Die auf der Tarierwage abgewogene Menge Borax wird in einem etwas kleineren als dem beabsichtigten Volum Wasser gelöst und erst nach der Neutralisation mit Salpetersäure, bis zur entsprechenden Marke im Messcylinder aufgefüllt.

Das Gelingen der Versuche zeigt sich erheblich von einem geringen Überschusse an Wasserstoff-, resp. Hydroxylion in dem Sinne abhängig, dass auch sehr konzentrierte Lösungen mit $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$ keine Fällungen geben, wenn sie ganz schwach sauer reagieren. Aus dem Grunde ist es zweckmässig, die Lösung schwach alkalisch zu lassen.

Dies hängt damit zusammen, dass bei Gegenwart von Wasserstoffion die Konzentration des Ions $BO_2'$, von dessen Wert die Bildung des Niederschlags abhängt, erheblich kleiner als in alkalischer Lösung ist. Diese Verhältnisse werden durch folgendes Schema zum Ausdrucke gebracht:

$$B_4O_7'' + H_2O \rightleftarrows 4BO_2' + 2H^{\cdot}. \qquad (1)$$

Dasselbe lässt erkennen, dass die Konzentration des Ions $BO_2'$ durch Wasserstoffion eingeschränkt und dementsprechend durch Hydroxylion in der entgegengesetzten Weise (**50**) beeinflusst wird.

Die Lösung giebt mit Baryumchlorid einen auch in Essigsäure löslichen Niederschlag von Baryumborat. Da dieses auch in Wasser ziemlich reichlich löslich ist, ist diese Reaktion nicht besonders empfindlich.

Bleiborat ist ebenfalls eine weisse, in Essigsäure lösliche Verbindung.

Silberborat sieht weiss aus, ist in Säuren leicht löslich und wird bei längerem Erhitzen mit Wasser, das schwach alkalisch ist, zersetzt, wobei sich braunes Silberoxyd abscheidet, während Borsäure in Lösung geht:

$$2[AgBO_2] + H_2O = [Ag_2O] + 2HBO_2. \quad (2)$$

Wird Borsäure oder ein Borat mit Alkohol befeuchtet, mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, das Gemisch erwärmt und angezündet, so ist die Flamme grün gesäumt. Die Erscheinung ist besonders bei Luftzutritt deutlich, weshalb der Versuch auch zweckmässig so angestellt wird, dass ein Glasstab in das Gemisch getaucht und die beim Entfernen anhängende Flüssigkeit an der Gasflamme entzündet wird. Täuschungen durch grün gefärbte Salze sind damit völlig ausgeschlossen.

Die Reaktion beruht auf der Bildung von flüchtigem Borsäureäthylester, einer Verbindung, die das Radikal Äthyl ($C_2H_5$) an Stelle des Wasserstoffs der Säure enthält.

Curcumapapier wird durch Borsäure, resp. Borate plus Salzsäure zunächst nicht verändert, dagegen tritt nach dem Trocknen Braunfärbung ein. Beim Befeuchten mit Alkalilauge geht die Färbung in Blauschwarz über. Die Reaktion ist jedoch nicht besonders charakteristisch, weil andere Säuren ähnliche Erscheinungen zeigen.

Die im Handel erhältliche Borsäure hat die Zusammensetzung $H_3BO_3$. Aus der Zusammensetzung der festen Salze ergiebt sich, dass sie sich von einer Säure der Formel $HBO_2$ ableiten, die zu jener in der Beziehung steht, dass sie ein Verbindungsgewicht Wasser weniger enthält.

Der Säurecharakter der Borsäure ist indessen überhaupt nur sehr schwach entwickelt, wie sich daraus ergiebt, dass die Lösung der Säure Lackmuspapier nur undeutlich rötet, und die Lösungen der Alkalisalze stark hydrolysiert sind. Über diese Verhältnisse lagert sich noch die Eigenschaft der Bildung kondensierter Säuren nach dem Schema:

$$m\,H_3BO_3 = n\,H_2O + H_{3m-2n}B_mO_{3m-n}. \quad (3)$$

Borax, dem die Zusammensetzung $Na_2B_4O_7 . 10\,H_2O$ zukommt, entspricht einer Säure, deren Beziehung zur Orthoborsäure sich nach dem Schema (3), ergiebt, wenn $m = 4$, $n = 5$ gesetzt wird.

Borsäure ist flüchtig und färbt die Bunsenflamme grün. Dasselbe thun Borate nach Befeuchten mit Schwefelsäure.

**136. Anionen der Kieselsäure.** Eine Lösung von Alkalisilikat (die stark alkalisch reagiert) giebt mit den drei Kationen (**110**) auch Fällungen, die in Säuren löslich sind. Bei dem Versuche, die Lösungen zu neutralisieren, findet Abscheidung von Kieselsäure statt,

bisweilen erstarrt die ganze Masse zu einer gelatineartigen Masse. Der ausserordentlich schwach ausgeprägte Säurecharakter der Kieselsäure äussert sich auch in einer Unbestimmtheit anderer Eigenschaften, wie der Zusammensetzung der Anionen der Kieselsäure, so dass diese hier übergangen werden dürfen.

Dagegen wird auf das Verhalten der Kieselsäure in anderer Beziehung in den Abschnitten über die Analyse von Silikaten noch eingegangen werden (vergl. ferner G. L. 429).

**137. Karbonation.** Das Verhalten des Karbonations gegen die Kationen des Baryums (**97**), Bleis (**14**) und Silbers (**11**) wurde an früherer Stelle schon erwähnt, wobei allerdings eine Lösung von Natriumkarbonat, die infolge Hydrolyse alkalisch reagiert, benutzt wurde. Verwendet man eine mit Salpetersäure neutralisierte Lösung, so sind die Fällungen undeutlicher oder treten gar nicht ein. Dies erklärt sich dadurch, dass die Gesamtmenge des vorhandenen $CO_3''$ abnimmt, einerseits weil beim Neutralisieren Kohlendioxyd entweicht, andererseits wegen der verhältnismässig geringeren Dissociation der noch vorhandenen Kohlensäure. Kohlensäure gehört zu den ausgesprochen schwachen Säuren.

Die Bildung von Kohlensäure beim Neutralisieren einer Alkalikarbonatlösung ergiebt sich bei Betrachtung des Schemas, welches die Reaktion des Karbonations mit Wasser darstellt:

$$CO_3'' + 2\,H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + 2\,OH', \qquad (1)$$

durch folgende Überlegung. Wird zu einer im Gleichgewichte befindlichen Lösung von Natriumkarbonat Wasserstoffion gegeben, so tritt nach (**50**) infolge der Reaktion $H^{\cdot} + OH' = H_2O$ Verminderung der Konzentration des Hydroxylions ein, und die Folge ist eine Vermehrung der Hydrolyse und damit auch eine Vergrösserung der Konzentration der Kohlensäure. Da letztere in Wasser ziemlich wenig löslich ist, findet Entwickelung von Dioxyd:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O \qquad (2)$$

statt, wodurch eine weitere Bedingung für Vermehrung der Hydrolyse, d. h. Verminderung der Konzentration des Karbonations, gegeben ist.

Kohlensäure ist nach der Zusammensetzung der festen, normalen[1]) Salze zweibasisch; indessen bläut sogar die Lösung des Natriumhydrokarbonats rotes Lackmuspapier, da auch dieses Salz nach:

$$HCO_3' + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH' \qquad (3)$$

hydrolysiert ist.

[1]) Das sind solche, die für allen ersetzbaren Wasserstoff Metall enthalten (G. L. 276).

Auf die leichte Zersetzbarkeit der Karbonate durch Säuren als weiterer Folge des Charakters einer schwachen Säure wurde schon früher (**96**) hingewiesen. Bringt man das dabei entweichende Kohlendioxyd mit Barytwasser (d. i. eine Lösung von Baryumhydroxyd) in Berührung, indem man einen damit befeuchteten Glasstab in den Hals des Zersetzungsgefässes taucht, so beobachtet man an demselben einen weissen Überzug von Baryumkarbonat. (Reaktionsschema?)

Wenn es auf die Erkennung kleiner Mengen von Kohlendioxyd ankommt, ist die Reaktion bei Ausschluss von Luft anzustellen, da der geringe Gehalt an Dioxyd (etwa 0,4%), der in Laboratorien durch die Anreicherung der Verbrennungsprodukte des Leuchtgases meistens noch höher ist, ausreicht, um mit Barytwasser (allerdings nur nach längerer Dauer) eine Trübung von Karbonat zu geben (vergl. auch den Abschnitt über die Vorprüfung fester Gegenstände auf Säuren mit verdünnter Schwefelsäure).

Ziemlich häufig wird zu dieser Reaktion irrtümlicherweise die Lösung eines Baryumsalzes an Stelle von Barytwasser angewendet, mit dem Erfolge, dass dann nie eine Trübung eintritt. Dies leuchtet ein, wenn man das Schema:

$$Ba^{\cdot\cdot} + CO_2 + H_2O \rightleftarrows BaCO_3 + 2H^{\cdot}$$

näher betrachtet, welches erkennen lässt, dass bei der Umsetzung Wasserstoffion entsteht. Da Baryumkarbonat z. B. auch schon durch Essigsäure zersetzt wird, kann es dann nicht zur Bildung eines sichtbaren Karbonatüberzugs kommen.

**138. Reaktionen des Tartrations.** Eine geeignete Lösung erhält man durch Lösen von $^1/_{20}$ Verbindungsgewicht Weinsäure, die mit Natronlauge neutralisiert wird, zu einem Liter Lösung. Die Lösung giebt mit Baryumion weisses Baryumtartrat, das in Säuren (in Essigsäure jedoch schwieriger) löslich ist. Ammonsalze lösen Baryumtartrat auch merklich auf.

Baryumtartrat bildet hartnäckig übersättigte Lösungen; durch Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe kann die Übersättigung aufgehoben werden.

Mit Bleiacetat giebt die Lösung weisses, in Essigsäure ziemlich wenig, in Salpetersäure leicht lösliches Bleitartrat. In Ammoniak ist Bleitartrat ebenfalls löslich infolge Bildung eines komplexen Ions (vgl. Abschnitt **14**).

Durch Silbernitrat wird aus der Lösung weisses Silbertartrat gefällt, welches in Säuren, Ammoniak und in einem Überschusse von Tartration löslich ist. Beim Kochen des Silbertartrats mit Wasser schwärzt sich der Niederschlag infolge Abscheidung von Silber.

Bei langsamer Reduktion, was am zweckmässigsten durch Einstellen einer Lösung von Silbertartrat in der eben zureichenden Menge Ammoniak in ein auf etwa 70° erwärmtes Wasserbad erreicht wird, scheidet sich das Silber in Gestalt eines Spiegels an der Wand des Glases ab.

Mit Kaliumion giebt die Lösung nicht unmittelbar eine Fällung,

dagegen bei Zusatz von Wasserstoffion, wozu nach dem früher **(103)** Gesagten am zweckmässigsten Essigsäure zu verwenden ist.

Tartrate werden durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Braunfärbung zersetzt. Dabei entweichen Kohlenoxyd, welches beim Anzünden mit blauer Flamme brennt, und Schwefeldioxyd. Letzteres entsteht durch Reduktion der Schwefelsäure.

Beim Erhitzen der festen Tartrate oder von Weinsäure im Glühröhrchen findet ebenfalls Zersetzung statt. Dies giebt sich durch Braunfärbung und Entwickelung von Dämpfen, die nach verbranntem Zucker riechen, zu erkennen. Der Glührückstand der Tartrate braust beim Übergiessen mit Säuren infolge Entwickelung von Kohlendioxyd auf. Dies ist ein Zeichen, dass beim Glühen von Tartraten die entsprechenden Karbonate entstehen.

Weinsäure ist eine mittelstarke, zweibasische Säure, deren normale Salze wenig hydrolysiert sind.

Die ausgeprägte Eigenschaft des Tartrations, mit Kationen komplexe Ionen zu bilden, wird auf den Gehalt an Sauerstoff (Hydroxyl) zurückgeführt. Die nähere Erörterung dieser Verhältnisse gehört zur Aufgabe der organischen Chemie.

**139. Unterscheidung von Oxalat- und Tartration.** Diese beiden Ionen unterscheiden sich zwar dadurch, dass das Baryumoxalat in Essigsäure ganz erheblich weniger löslich ist, doch ist der Unterschied nicht hinreichend gross, um darauf eine Methode zur Erkennung des Tartrations in einem Gemisch besonders bei verhältnismässig kleinen Mengen von Tartraten zu begründen.

Ein sicheres Unterscheidungsmittel des Tartrations vom Oxalation gründet sich auf die Eigenschaft des ersteren, mit zahlreichen Kationen komplexe Anionen zu bilden. Diese Eigenschaft äussert sich darin, dass die Hydroxyde der betreffenden Kationen beispielsweise auch Kupferhydroxyd in alkalischen Alkalitartratlösungen löslich sind. Da die Umsetzung von Kupferhydroxyd mit Tartration eine sehr auffällig gefärbte Lösung giebt, ist diese Reaktion ein ziemlich empfindliches Kennzeichen für Tartration.

Gegebenenfalls wird eine zu diesem Zwecke möglichst konzentrierte Lösung deutlich alkalisch gemacht, einige Tropfen Kupfersulfatlösung dazu gegeben[1]), und nach einigem Stehen wird der entstandene Niederschlag von Kupferhydroxyd abfiltriert. Bei Gegenwart von

[1]) Der Zusatz von $CuSO_4$ ist so zu bemessen, dass $Cu^{\cdot\cdot}$ ohne die Gegenwart von Tartration durch Hydroxylion praktisch vollständig gefällt und die Lösung entfärbt würde. Die alkalische Reaktion der Lösung auch nach Zusatz von $Cu^{\cdot\cdot}$ ist ein Zeichen, dass der Zusatz in der richtigen Grenze gehalten wurde.

Tartration ist das Filtrat blau gefärbt. Durch Zusatz von Ammoniak zum Filtrate kann die Färbung noch augenfälliger gemacht werden.

Diese Reaktion ist allerdings nur dann als eindeutiges Kennzeichen (neben den in diesem Buche behandelten Anionen) für Tartration anzusehen, wenn die Lösung kein Arsenit- und Ammoniumion enthält.

Das erstere ist gegebenenfalls durch Schwefelwasserstoff auszufällen. Ammoniumion, das die Fällung des Kupferions durch Hydroxylion erschwert wegen der Bildung von Kupferammoniakion mit dem aus $NH_4^{\cdot}$ und $OH'$ entstandenen Ammoniak, und demgemäss Auflösung von Kupferhydroxyd in Alkalilauge auch ohne die Gegenwart von Tartration bewirkt, wird durch Erhitzen der alkalisch gemachten Lösung vor der Zugabe von Kupferion entfernt. (Reaktionsschema?)

Die Prüfung wird in der Kälte angestellt, weil beim Erwärmen das gefällte Kupferhydroxyd eine Zustandsänderung erleidet, wodurch es von Tartratlösungen viel weniger leicht aufgenommen wird. Die Empfindlichkeit der Probe wird also dadurch herabgesetzt.

## IV. Gruppe.

**140.** Die Anionen dieser Gruppe sind: Chlor- ($Cl'$), Brom- ($Br'$), Jod- ($J'$), Cyan- ($CN'$), Ferrocyan- ($Fe[CN]_6''''$), Ferricyan- ($Fe[CN]_6'''$), Hypochlorit- ($ClO'$) und Rhodanion- ($SCN'$). Sie zeigen in ihren Eigenschaften gegen die drei Kationen (**110**) zwei wesentliche Unterschiede gegenüber den bisher behandelten Anionen. Dieselben bestehen darin, dass die Lösungen dieser Anionen von den üblichen Konzentrationen mit Baryumion keinen Niederschlag geben, weil die Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Verbindungen so gross sind, dass sie nicht erreicht werden, und dass die Silberniederschläge in Salpetersäure unlöslich sind. Diese Thatsache hat in dem Umstande ihre Begründung, dass die Wasserstoffverbindungen dieser Anionen stark dissociiert sind, und dass die Niederschläge schwer löslich sind, d. h. so wenig von dem entsprechenden Anion, [AgCl] beispielsweise $Cl'$ in die Lösung schicken, dass die Umsetzung:

$$[AgCl] + H^{\cdot} = Ag^{\cdot} + H^{\cdot}Cl'$$

nicht in nennenswertem Umfange stattfindet.

Eine Ausnahme hiervon macht indessen der Cyanwasserstoff, von dem schon in Abschnitt 71 erwähnt wurde, dass er verhältnismässig wenig dissociiert ist. Auf die Aufklärung des Widerspruchs, der darin besteht, dass sich Silbercyanid dennoch nicht in Salpetersäure löst, wird später (**146**) noch eingegangen.

Ebenso ist die Wasserstoffverbindung des Hypochloritions, unterchlorige Säure, eine schwache Säure. Dass der aus einer Lösung, die Hypochlorition enthält, erhaltene Niederschlag in Salpetersäure nicht erheblich löslich ist, erklärt sich dadurch, dass der Silberniederschlag nicht Silberhypochlorit, sondern Silberchlorid ist (vergl. Abschnitt **151**. 3).

Dagegen sind die Silbersalze — wie auch die der beiden vorhergehenden Gruppen — in Ammoniak löslich. Der Grund dafür ist schon früher (**11**) erwähnt worden.

Silberjodid und Silberferrocyanid machen hiervon eine Ausnahme, indem letzteres eine erheblich grössere Menge, resp. stärkeres Ammoniak erfordert, als etwa Silberchlorid, während Silberjodid in Ammoniak praktisch unlöslich ist. Die Unterscheidung der Anionen dieser Gruppe ergiebt sich aus den folgenden Abschnitten.

**141. Eigenschaften des Chlorions und der Chloride.** Zu den Versuchen wird eine Lösung eines Alkalichlorids verwendet, welche $^1/_{10}$ Verbindungsgewicht im Liter enthält. Diese Lösung giebt mit Bleiion einen weissen Niederschlag von Bleichlorid, das beim Erwärmen in Lösung geht (**14**). Silberchlorid ist ausser in Ammoniak in Alkalicyanid- (**12**) und Thiosulfatlösung (**123**) löslich. Mit Merkuroion giebt die Lösung eine Fällung von Merkurochlorid (**5**), das bei Zusatz von Ammoniak schwarz wird.

Ein vielfach benutztes Verfahren zur Unterscheidung der Chloride von Bromiden und Jodiden beruht auf der Bildung von flüchtigem Chromylchlorid, $CrO_2Cl_2$, wenn ein festes Chlorid mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt wird.

Der Versuch wird mit einem Fraktionierkölbchen, in das das trockene Gemisch des Gegenstands mit Kaliumbichromat und darauf einige ccm konzentrierte Schwefelsäure gebracht werden, ausgeführt. Über das seitliche Rohr wird ein Reagensglas, das ein wenig Ammoniak enthält, so gesteckt, dass das Rohr nicht in die Flüssigkeit taucht, aber bis nahe an die Oberfläche derselben reicht. Zum Verschluss des Kölbchens kann ein gewöhnlicher, aber gut schliessender Kork benutzt werden. Die beim Erwärmen entstehenden schweren braunen Dämpfe entweichen durch das seitliche Rohr und werden vom Ammoniak mit gelber Farbe gelöst. Die gelbliche Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und nach Abschnitt (**119**) mit Wasserstoffperoxyd auf Bichromation geprüft. Da Chromsäure bei diesem Versuche nicht destilliert, sondern nur, wenn gleichzeitig Chloride vorhanden sind, und das dann nach dem Schema:

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O \quad (1)$$

entstehende Chromylchlorid von Ammoniak unter Bildung von Chromation:

$$CrO_2Cl_2 + 4OH' = CrO_4'' + 2Cl' + 2H_2O \quad (2)$$

gelöst wird, ist das Eintreten der Reaktion mit Wasserstoffperoxyd ein

sicheres Kennzeichen dafür, dass das zur Destillation verwendete Gemisch ein Chlorid enthält.

Über das Verhalten von Bromiden und Jodiden unter gleichen Bedingungen vgl. Abschnitt **143**, ferner auch G. L. 618.

Durch konzentrierte Schwefelsäure werden feste Chloride (ausgenommen die sehr wenig löslichen, wie Blei-, Silber- und Merkurochlorid) unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zersetzt, der an seinem stechenden Geruche, wie an der Bildung eines weissen Überzuges von Silberchlorid beim Hineinhalten eines mit Silbernitrat befeuchteten Glasstabes in die entwickelten Dämpfe kenntlich ist.

Sind gleichzeitig Oxydationsmittel vorhanden, wie Superoxyde oder Salpetersäure, so wird Chlorion zu Chlor oxydiert, das an der grünen Farbe, dem unangenehmen Geruche und an der Eigenschaft, aus einer Lösung von Kaliumjodid Jod abzuscheiden, erkannt werden kann. Das allgemeine Schema für die Oxydation des Chlorions ist:

$$Cl' = Cl + (').$$

resp.

$$Cl' + (^{\cdot}) = Cl. \qquad (3)$$

**142. Unterschiede in den Eigenschaften der Anionen und der Stoffe, aus denen sie entstehen.** Die bekannte Thatsache, dass Chlorgas in Wasser ziemlich reichlich löslich ist, ermöglicht es, die Unterschiede in den Eigenschaften des Chlors und des Chlorions, welches in den Lösungen von Chloriden enthalten ist und zu dem Chlor im Verhältnisse der gegenseitigen Umwandelbarkeit steht, durch Versuche zu prüfen. Bei den Kationen und den Kationen liefernden Stoffen war dies (abgesehen von den physikalischen Eigenschaften) aus dem Grunde nicht möglich, weil die letzteren praktisch unlöslich sind.

Prüft man nun eine Lösung von Chlorwasser, so zeigt sie gewisse Eigenschaften, die das Chlorion nicht besitzt, indem sie beispielsweise aus Kaliumjodid Jod ausscheidet, dagegen bestehen bestimmte Übereinstimmungen. So giebt Chlorwasser mit Bleiion eine weisse Fällung (die sich beim Erwärmen allerdings bräunt) und mit Silberion einen Niederschlag, der die charakteristischen Eigenschaften von Silberchlorid besitzt. Die genauere Prüfung dieser Verhältnisse hat ergeben, dass Chlorwasser thatsächlich Chlorion enthält, dessen Entstehung durch folgendes Schema (Jakowkin):

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO$$

veranschaulicht wird. Eine wässerige Lösung von Chlorgas enthält demnach, wenn Gleichgewicht besteht, unverändertes Chlor, Wasserstoff- und Chlorion, ferner unterchlorige Säure. Durch unabhängige Veränderung der Konzentrationen von einzelnen der beteiligten Ionen und Stoffe können die Mengen der anderen in bestimmter Weise verändert werden, beispielsweise durch Zusatz von Salzsäure in dem Sinne, dass sich Chlor und Wasser auf Kosten der anderen an der Reaktion beteiligten Stoffe $H^{\cdot}$, $Cl'$ und HClO bilden.

Die Änderung der Farbe, die der Bleiniederschlag beim Erwärmen erfährt, wird durch die vorhandene unterchlorige Säure (**151**) bewirkt.

Diese teilweise Übereinstimmung der Eigenschaften von gelöstem Chlor und von Chlorion steht somit nicht in Widerspruch zu dem früher (8) Gesagten, sondern sie ist die Folge der oben erwähnten Umsetzung, die Chlorgas zu einem gewissen Betrage beim Auflösen in Wasser erfährt.

**143. Bromion und Bromide.** Die Wasserstoffverbindung des Bromions ist wie Salzsäure eine starke, einbasische Säure, deren Alkalisalze neutral reagieren. Zu den Reaktionen ist eine Lösung geeignet, die $^1/_{10}$ Verbindungsgewicht im Liter enthält. Bleiion giebt damit weisses Bleibromid, das in heissem Wasser nicht erheblich leichter löslich ist, als in kaltem.

Silberbromid ist schwach gelblich gefärbt, in Salpetersäure unlöslich, löslich dagegen in Ammoniak, Kaliumcyanid und Natriumthiosulfat.

Das Löslichkeitsprodukt des Silberbromids in Wasser ist erheblich kleiner als das des Silberchlorids.

Bromide geben beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Bichromat Brom (nach welcher Gleichung?), das von Ammoniak unter Entfärbung und Entwickelung von Stickstoff gelöst wird. Dies beruht darauf, dass das nach dem Schema:

$$2Br + 2OH' = BrO' + Br' + H_2O \qquad (1)$$

entstandene Hypobromition mit Ammoniak Stickstoff entwickelt:

$$3BrO' + 2NH_3 = 3Br' + N_2 + 3H_2O. \qquad (2)$$

Durch Chlorwasser wird eine Lösung von Bromion zu Brom oxydiert:

$$Br' + Cl = Br + Cl'. \qquad (3)$$

Das Brom löst sich beim Schütteln der Lösung mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, welche sich mit Wasser nicht mischen[1]), in Schwefelkohlenstoff mit gelber, resp. in Chloroform mit brauner Farbe[2]). Bei Anwendung einer zu grossen Menge von Chlorwasser verschwindet die Färbung wieder, indem der Überschuss des Chlors

[1]) Dies ist nicht so zu verstehen, dass Schwefelkohlenstoff und Chloroform in Wasser vollkommen unlöslich sind. Beide sind sowohl in Wasser etwas löslich, wie umgekehrt Wasser in ihnen. Demgemäss besteht auch die eine Schicht aus einer Lösung der einen dieser Flüssigkeiten in Wasser, die andere aus einer Lösung von Wasser in Chloroform, resp. Schwefelkohlenstoff.

[2]) Wenn man eine wässerige Lösung von Brom mit einer dieser Flüssigkeiten schüttelt, so geht ein grosser Teil davon in dieselbe über, was an der Entfärbung der wässerigen und an der dunkleren Färbung der anderen Flüssigkeitsschicht zu erkennen ist. In den Fällen, dass ein Stoff, wie Brom, mit zwei Flüssigkeiten, in denen er löslich ist, in Berührung kommt, findet eine gesetzmässige Verteilung in dem Sinne statt, dass die Konzentrationen des Stoffs, in den beiden Schichten bei wechselndem absoluten Betrage in einem bestimmten Verhältnisse stehen (Verteilungsgesetz).

mit dem Brom heller gefärbtes Chlorbrom giebt. Bromide verhalten sich gegen konzentrierte Schwefelsäure insofern abweichend von den Chloriden, als die festen Bromide, resp. konzentrierte Lösungen davon, mit Schwefelsäure neben Bromwasserstoff auch Brom geben.

Der Unterschied beruht darauf, dass Bromion viel leichter oxydiert wird, d. h. viel leichter den Ionenzustand aufgiebt als Chlorion, was sich schon in der angegebenen Umsetzung der Bromide mit Chlorwasser kund giebt. Die Reaktion mit Schwefelsäure findet unter Reduktion des Sulfations zu Sulfition statt:

$$SO_4'' + 2H^{\cdot} + 2Br' = SO_3'' + H_2O + Br_2. \qquad (4)$$

Konzentrierte Schwefelsäure ist demnach Oxydationsmittel für Bromion, nicht dagegen für Chlorion, sondern nur, wenn ein anderes Oxydationsmittel, wie Alkalibichromat, gleichzeitig vorhanden ist.

**144. Jodion und Jodide.** Die Reaktionen werden mit einer Lösung von Kaliumjodid von der gleichen Konzentration wie die des Bromids oder Chlorids angestellt.

Mit Bleiacetat giebt dieselbe eine gelbe Fällung von Bleijodid (**14**).

Jodsilber ist in Salpetersäure und Ammoniak praktisch nicht löslich, dagegen in Alkalicyanid und -thiosulfat, ferner etwas in Alkalihalogeniden.

Mit Merkuriion giebt die Lösung rotes Merkurijodid, das im Überschusse von Kaliumjodid löslich ist (**33**).

Mit einer Lösung von Kupfersulfat entsteht nach (**40**) eine braune Fällung, die ein Gemisch von Kuprojodid und Jod ist.

Aus einer Palladosalzlösung wird durch Jodion schwarzes Palladojodid, $PdJ_2$, gefällt.

Gegen Schwefelsäure und Bichromation verhalten sich Jodide entsprechend wie Bromide (vergl. vorhergehenden Abschnitt).

Bei der Untersuchung eines Gemisches, welches Jodide enthält und auf Chloride geprüft werden soll, lässt man die übergehenden Dämpfe (141) besser nicht durch Ammoniak, sondern durch Alkalilauge absorbieren, da Jod und Ammoniak Verbindungen bilden, die besonders im trockenen Zustande leicht explodieren.

Jodion ist noch leichter oxydierbar als Bromion, d. h. es ist ein stärkeres Reduktionsmittel. So sind Bichromat- + Wasserstoffion, resp. Nitrit- + Wasserstoffion Oxydationsmittel, welche unter gewissen Bedingungen Jodion oxydieren, Bromion nicht. Die Oxydation durch Nitrition erfolgt nach dem Schema:

$$NO_2' + J' + 2H^{\cdot} = J + NO + H_2O. \qquad (1)$$

Die Reaktion ist sehr empfindlich und erfolgt schon bei sehr kleinen Konzentrationen von Wasserstoffion. Zur praktischen Ausführung der Probe wird die auf Jodion zu prüfende Lösung mit

einer Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit versetzt und mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert. Das gebildete Jod ist leicht vermöge des Umstands zu erkennen, dass es mit Stärkelösung[1]) eine blaue Färbung giebt.

Das Schema für die Oxydation durch Bichromation ist nach der früher (**120**) angegebenen allgemeinen Gleichung (1) leicht aufzustellen. Bei dieser Reaktion zeigt sich die interessante Erscheinung, dass die Natur der Säure von erheblichem Einflusse ist, in sehr auffälliger Weise. Ein Gemisch von Bichromation mit Kaliumjodid- und etwas Stärkelösung verhält sich sehr verschieden, wenn dazu Essig-, resp. verdünnte Schwefelsäure gegeben wird. Im letzten Falle tritt sofort eine deutliche, im ersten erst nach einigen Minuten eine schwache Bläuung ein, die allmählich an Intensität zunimmt. Die Verschiedenheit beruht auf dem schon bei der Auflösung von Calciumkarbonat in Säuren (**96**) erwähnten Zusammenhange zwischen der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe, resp. Ionen einerseits und der Geschwindigkeit der Umsetzung andererseits.

Durch Chlor und Brom wird Jodion entsprechend seiner leichteren Oxydierbarkeit zu Jod oxydiert, das sich im freien Zustande ausscheidet. Durch Schütteln der Lösung mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform kann es an der intensiv violetten Färbung, mit der es sich darin löst, leicht erkannt werden. — Bei Zusatz eines Überschusses von Chlorwasser verschwindet die Färbung wieder, indem dadurch das Jod zu Jodsäure oxydiert wird: (2)

$$J + 3H_2O + 5Cl = 5H^{\cdot} + 5Cl' + H^{\cdot} + JO_3'$$

Jod wird von einer Kaliumjodidlösung oder von wässeriger Jodwasserstoffsäure viel leichter und reichlicher als von Wasser aufgenommen infolge der Bildung von Trijodion, $J_3'$.

**145. Kennzeichnung von Chlorion neben Brom- und Jodion.** Diese drei Ionen zeigen mit Bezug auf die Löslichkeit gewisser schwer löslicher Salze zwar ziemlich erhebliche Unterschiede, indessen setzt die Verwertung dieses Umstands zur Trennung dieser Salze ziemlich viel Geschicklichkeit voraus. Die Schwierigkeiten betreffen im besonderen die sichere Kennzeichnung des Chlorions, da Brom- und Jodion leicht durch das Verhalten zu Chlorwasser charakterisiert werden können.

---

[1]) Stärkelösung wird in der folgenden Weise bereitet: 2 g „lösliche" Stärke werden mit kaltem Wasser zu einem Breie angerührt, und dieser wird dann in so viel heisses Wasser eingetragen, dass das Gesamtvolum 100 ccm beträgt. Die Lösung trübt sich nach kurzer Zeit und setzt Flocken ab.

Die Reaktion wird von Jodiden und Jodwasserstoff in dem Sinne beeinflusst, dass die Blaufärbung viel deutlicher wird, wenn gleichzeitig Jodion vorhanden ist. Beim Erwärmen verschwindet eine eingetretene Blaufärbung und tritt beim Abkühlen wieder ein.

Die oben (**141**) schon beschriebene Methode, welche auf der Destillation mit K-Bichromat und Schwefelsäure beruht, ist nicht so leistungsfähig, wie die folgende, welche auf der verschiedenen Bethätigung dieser Ionen als Reduktionsmittel gegenüber Permanganation[1]) beruht. Davon, dass Jod- und Bromion durch Permanganation plus Wasserstoffion oxydiert werden, kann man sich leicht überzeugen; andererseits wird bekanntlich Chlor aus Salzsäure und Braunstein, welcher durch Reduktion von Permanganat entsteht (**80**), hergestellt. Das allgemeine Schema für die Umsetzung mit Permanganation in saurer Lösung ist:

$$MnO_4' + 5Cl' \text{ (resp. } Br', J') + 8H^{\cdot} = 4H_2O + Mn^{\cdot\cdot} + 5Cl \text{ (resp. } Br, J).$$

Der individuelle Charakter der verschiedenen Anionen äussert sich nun darin, dass bei gleichen Konzentrationen an den Halogenionen und an Permanganation durch geeignete Bemessung der Konzentration des Wasserstoffions die Oxydation folgeweise ausgeführt werden kann. Jodion beansprucht zur Oxydation die niedrigste Konzentration des Wasserstoffions, das Bromion, die nächst höhere, das Chlorion die höchste. Bei Einhaltung gewisser Grenzen der Konzentration des Wasserstoffions können daher Brom- und Jodion oxydiert werden, ohne dass ein erheblicher Verlust von Chlorion einträte.

Die praktische Ausführung gestaltet sich sehr einfach. Man benutzt zu diesem Zwecke eine Kaliumpermanganatlösung, welche etwa 3·2 g $KMnO_4$ und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter enthält. Die zu prüfende Lösung wird in einem geeigneten Gefässe (Schale) zum Sieden erhitzt, und dann wird von der Permanganatlösung mit Hilfe einer zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre tropfenweise zugegeben, bis die rote Färbung bestehen bleibt. Solange Jodion vorhanden ist, tritt fast augenblicklich Entfärbung ein. Wenn die Entfärbung langsamer erfolgt, oder Jodion überhaupt fehlt, und nur noch Bromion vorhanden ist, giebt man zur Lösung etwas ($^1/_{10}$ des Volums) verdünnte Schwefelsäure, bringt die Lösung wieder auf höhere Temperatur und lässt Permanganatlösung hinzufliessen, bis die rote Farbe bestehen bleibt.

Die rote Lösung wird dann 10—15 Minuten im Kochen erhalten. Tritt während dessen Entfärbung ein, so wird wieder etwas Permanganat zugesetzt. Von dem ausgeschiedenen Braunstein wird abfiltriert und das Filtrat, resp. die klare Lösung zur Entfernung des Überschusses von Permanganation mit etwas Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure erwärmt (**80**).

Schliesslich wird der Alkohol durch Erwärmen entfernt, und die so erhaltene Lösung wird mit Silbernitrat auf Chlorion geprüft, wobei man sich besonders von der leichten Löslichkeit in Ammoniak überzeugt.

[1]) Dies Verfahren ist von Jannasch und Küster für die quantitative Trennung der Ionen bearbeitet worden. Die diesbezügliche Litteratur findet sich bei Crotogino (Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 227. 1900).

Der Niederschlag ist gegebenenfalls auf seine Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure zu untersuchen, da Täuschungen dadurch entstehen können, dass die Oxydation des Jodions nicht nur bis zu Jod, sondern zu Jodation, $JO_3'$, erfolgt, welches mit Silberion einen weissen, in Salpetersäure jedoch löslichen und dadurch vom Silberchlorid unterscheidbaren Niederschlag giebt.

Zwar ist bei diesem Verfahren auch die Oxydation von Chlorion nicht zu umgehen, doch gelingt die Oxydation umso schwieriger, je geringer die Konzentration des Chlorions ist. Damit werden auch die eintretenden Verluste kleiner, so dass kleine Mengen von Chlorion neben nicht unerheblichen der beiden anderen sicher gekennzeichnet werden können. Cyan- und Rhodanion werden durch Permanganation auch oxydiert, so dass dieses Verfahren zur Kennzeichnung des Chlorions auch bei Gegenwart von Cyan-, resp. Rhodanion brauchbar ist.

**146. Cyanion und Cyanide.** Das Cyanion hat in seinen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit mit den Halogenionen, und zwar speziell mit Chlorion. Ein bemerkenswerter Unterschied besteht aber hinsichtlich der Dissociationsverhältnisse der den Halogenwasserstoffsäuren entsprechenden Cyanwasserstoffsäure und der entsprechenden Salze. Die Besonderheit besteht darin, dass Cyanwasserstoff eine schwache einbasische Säure ist, und dass Cyanide weniger dissociiert (**49**) sind als andere, ihrer Zusammensetzung nach vergleichbare Salze. Mit diesem Umstande hängt die schon früher (**71**) erwähnte Thatsache zusammen, dass die in Wasser leicht löslichen Salze alkalisch reagieren.

Eine fernere, schon oft erwähnte Eigentümlichkeit des Cyanions ist seine stark ausgeprägte Eigenschaft, komplexe Ionen zu bilden, die die Reaktionen des Cyanions nicht oder nur in verschwindendem Betrage zeigen.

Die Reaktionen werden mit einer Lösung von Kaliumcyanid angestellt ($^1/_{10}$ Verbindungsgewicht auf ein Liter), die mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert wird. Diese Lösung giebt mit Baryumion keinen Niederschlag, mit Blei- und Silberion weisse Fällungen von Blei-, resp. Silbercyanid. Das letztere ist in Ammoniak, Thiosulfat und einem Überschusse der Cyanidlösung löslich.

Eine nicht neutralisierte Lösung ist in dieser Beziehung viel wirksamer; ebenso tritt eine deutlich wahrnehmbare Vermehrung der Eigenschaft, Silbercyanid und andere wenig lösliche Silbersalze zu lösen, ein, wenn man zu der mit einem Überschusse der neutralisierten Kaliumcyanidlösung vermischten Fällung tropfenweise Kali- oder Natronlauge giebt. Diese Erscheinung, wie die, dass eine nicht neutralisierte Lösung von Kaliumcyanid viel stärkere Reaktionen mit $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion und auch mit Baryumion eine deutliche Fällung giebt, haben den gemeinsamen Grund, dass in der neutralisierten Lösung die Konzentration des Cyanions viel kleiner ist als in einer in Bezug auf das Cyanid gleich konzentrierten, aber alkalisch reagierenden Lösung. Dies ergiebt sich durch analoge

Überlegungen, wie die im Falle des Karbonations (**137**) angestellten, auf Grund des Schemas über die Umsetzung von Cyanion mit Wasser:

$$CN' + H_2O \rightleftarrows HCN + OH'$$

Aus der Thatsache, dass Silbercyanid in kalter verdünnter Salpetersäure nicht erheblich löslich ist, obwohl Cyanwasserstoff eine schwache Säure ist, muss man schliessen, dass die Konzentration des Cyanions in einer an Silbercyanid gesättigten Lösung sehr klein ist. Vermutlich hängt das damit zusammen, dass das gelöste Silbercyanid nur zu einem Bruchteile in Ionen zerfallen ist, dass also beim Silbercyanid $L_0$ nicht gleich $a_0$ oder $b_0$ gesetzt und $c_0$ nicht ausser Betracht gelassen werden kann (vergl. Gleichung 4 u. 6 in Abschnitt **90** u. **91**).

In Wasser und verdünnter Salpetersäure ist Silbercyanid beim Erwärmen zu ganz bemerklichem Betrage löslich; beim Abkühlen der abfiltrierten Flüssigkeit scheidet sich festes Silbercyanid aus.

Eine besonders empfindliche Reaktion für Cyanide besteht in der Bildung eines blauen, in Säuren schwer löslichen Niederschlags oder bei geringen Mengen von Cyanid einer blauen Färbung, wenn eine Lösung, die Cyanion enthält, mit Alkalilauge schwach alkalisch gemacht, mit einigen Tropfen einer Lösung von Ferroion kurze Zeit erwärmt, mit Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen einer Ferrichloridlösung vermischt wird.

Die näheren Vorgänge bestehen darin, dass sich nach dem in Abschnitt **68** angegebenen Schema (4), resp. (5) komplexes Ferrocyanion bildet, das mit Ferriion Berliner Blau giebt (s. folgenden Abschnitt).

Eine andere Prüfungsmethode auf Cyanide macht von der intensiv roten Färbung Gebrauch, die Ferri- und Rhodanion (**69**) geben. Da Cyanion sich von Rhodanion, CNS', durch einen Mindergehalt von S unterscheidet und diesen aufnimmt, wenn es mit gelbem Ammoniumsulfid zusammenkommt, so wird der Versuch so ausgeführt, dass das Gemisch, das auf Cyanion zu prüfen ist, in einem Reagensrohre in der in Abschnitt (**125**) beschriebenen Weise mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erwärmt wird, während das Ableitungsrohr in gelbes Ammoniumsulfid taucht. Cyanion reagiert dann in der folgenden Weise: $CN' + S_n'' = CNS' + S_{(n-1)}''$.

Der Inhalt des Reagensrohrs, in welchem der durch Salzsäure entwickelte Cyanwasserstoff absorbiert wurde, wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, mit verdünnter Salzsäure (zur Zersetzung des überschüssigen Ammoniumsulfids) angesäuert und auf Rhodanion mit Ferrichlorid geprüft.

Geschmolzene Alkalicyanide sind ziemlich kräftige Reduktionsmittel, indem sie unter Aufnahme von Sauerstoff in Cyanate übergehen.

$$KCN + O = KCNO.$$

Aus diesem Grunde werden sie in der Analyse häufig bei den Versuchen mit dem Lötrohre benutzt (vgl. Abschnitt **48**).

Durch verdünnte Säuren (bisweilen auch durch Essigsäure) werden viele Cyanide unter Aufbrausen zersetzt. Von Karbonaten, die dieselbe Eigenschaft besitzen, unterscheiden sie sich dadurch, dass der entweichende Cyanwasserstoff Silbernitrat trübt.

Beim Glühen zersetzen sich Cyanide in verschiedener Weise, zum Teil unter Entwickelung von Cyan, zum Teil unter Zerfall in Karbid und Stickstoff oder Metall, Kohlenstoff und Stickstoff.

**147. Ferrocyanion und Ferrocyanide.** Die benötigte Lösung wird durch Lösen $^1/_{40}$ Verbindungsgewichts von Kaliumferrocyanid, $K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$ zu einem Liter hergestellt. Ferrocyanion, $Fe(CN)_6''''$, ist hellgelb gefärbt und giebt mit Bleiion weisses, in verdünnter Salpetersäure wenig, in konzentrierter Salpetersäure leicht lösliches Bleiferrocyanid.

Silberferrocyanid sieht weiss aus; eine gesättigte Lösung von Silberferrocyanid enthält wenig Silberion, wie daraus hervorgeht, dass der Niederschlag in Ammoniak nur spärlich löslich ist (vergl. **13**).

Ferroion giebt mit Ferrocyanion eine weisse, sich rasch bläuende Fällung von Ferroferrocyanid.

$$Fe_2Fe(CN)_6, \text{ resp. } FeK_2Fe(CN)_6.$$

Die Blaufärbung ist eine Folge der Oxydation durch Luftsauerstoff, wodurch das Ferrosalz in Ferriferrocyanid übergeht, das man auch direkt durch Zusatz von Ferriion zu der Lösung des Ferrocyanions erhält. Der Niederschlag führt die Bezeichnung Berliner Blau und hat die Zusammensetzung $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. In verdünnten Säuren ist der Stoff praktisch unlöslich, durch Alkalihydroxyde und -karbonate wird er zersetzt (vergl. den Abschnitt über Aufschliessung von Cyaniden).

Lösliche Ferrocyanide werden durch verdünnte Säuren langsam unter Entwickelung von Cyanwasserstoff, durch konzentrierte Schwefelsäure unter Bildung der entsprechenden Sulfate und Kohlenoxyd zersetzt. Der schematische Ausdruck dieser Vorgänge ist:

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = FeK_2Fe(CN)_6 + 3K_2SO_4 + 6HCN,$$

resp.

$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O =$$
$$2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO.$$

Beim Erhitzen im Glühröhrchen geben Ferrocyanide einfachere Cyanide, Eisenkarbid und Stickstoff.

Die Wasserstoffverbindung des Ferrocyanions ist nach der Zusammensetzung der Salze eine vierbasische Säure. Die Säure ist jedoch, wie sich aus dem Verhalten der Salze gegen andere Säuren ergiebt, ziemlich unbeständig. Beim

Vermischen einer konzentrierteren Lösung von Kaliumferrocyanid mit konzentrierter Salzsäure scheidet sich die Säure im festen Zustande als krystallinisches Pulver aus.

**148. Ferricyanion und Ferricyanide.** Für die Versuche wird eine Lösung von Kaliumferricyanid, $K_3Fe(CN)_6$, ($^1/_{30}$ Verbindungsgewicht auf 1 Liter der Lösung) benutzt. Ferricyanion ist gelb gefärbt. Mit Silbernitrat giebt die Lösung einen orangefarbenen Niederschlag von Silberferricyanid, welches in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich ist.

Ferricyanion giebt mit Ferroion eine dem Berliner Blau sehr ähnliche Fällung von Ferroferricyanid, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, die Turnbulls Blau genannt wird; mit Ferriion eine braune Färbung, mit Kupriion grünes Kupriferricyanid, $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$. Ferrocyanion giebt dagegen mit Kupriion braunes Kupriferrocyanid, $Cu_2Fe(CN)_6$.

Gegen verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen im Glühröhrchen zeigen Ferricyanide das gleiche Verhalten wie Ferrocyanide.

Ferricyanwasserstoff ist eine dreibasische Säure und kann in braungrünen Nadeln durch Zusatz von rauchender Salzsäure zu einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumferricyanid erhalten werden.

**149. Beziehung zwischen Ferro- und Ferricyanion.** Diese beiden Ionen, denen die gleiche Zusammensetzung aber eine verschiedene Zahl von Ladungen zukommt, stehen in demselben Verhältnisse zu einander, wie das Ferro- zum Ferriion. Das Ferricyanion ist ein Oxydationsprodukt des Ferrocyanions, was durch das allgemeine Schema:

$$Fe(CN)_6'''' + (^{\cdot}) = Fe(CN)_6''' \qquad (1a)$$

$$Fe(CN)_6'''' = Fe(CN)_6''' + (') \qquad (1b)$$

zum Ausdrucke kommt. D. h. bei Gegenwart von solchen Ionen, die eine positive Ladung abgeben oder, was den gleichen Erfolg hat, eine negative Ladung aufnehmen können, geht Ferrocyan- in Ferricyanion über.

Die meisten Vorgänge der Oxydation von Ferrocyanion sind solche der letzteren Art, z. B. der beim Einleiten von Chlor, welches Chlorion bildet, oder die Oxydation durch Brom. In entsprechender Weise wird von den Beziehungen zwischen Ferro- und Ferricyanion zur Kennzeichnung des letzteren neben dem ersteren Gebrauch gemacht, indem die Bethätigung gewissen Stoffen gegenüber als Oxydationsmittel, als charakteristisches Merkmal dient.

Die Erkennung von Ferricyanion neben Ferrocyanion auf Grund des Verhaltens zu Ferroion stösst aus mehreren Gründen auf Schwierigkeiten. Einmal

ist es ziemlich umständlich, eine Lösung von Ferroion herzustellen, die möglichst frei von Ferriion ist, so dass sie nicht auch mit Ferrocyanion einen dunkelblauen Niederschlag gäbe. Ausserdem ist aber das gefällte weisse Ferroferrocyanid an der Luft so rasch veränderlich, dass auf diese Weise häufig Zweifel bestehen bleiben.

So wird Jodion zu Jod (2), Manganohydroxyd bei Gegenwart von Alkalilauge (Hydroxylion) durch $Fe(CN)_6'''$ zu Manganihydroxyd (3) oxydiert:

$$Fe(CN)_6''' + J' = J + Fe(CN)_6'''', \qquad (2)$$

$$Fe(CN)_6''' + [Mn(OH)_2] + OH' = Fe(CN)_6'''' + [Mn(OH)_3]. \qquad (3)$$

Die praktische Ausführung des Versuchs gestaltet sich so, dass die zu prüfende Lösung mit etwas Kaliumjodid und Salzsäure, resp. Manganosalz und Kalilauge vermischt wird. Im ersten Falle findet nach einigen Minuten Bräunung, resp. bei Zusatz von Stärkelösung Bläuung infolge Jodabscheidung statt. Im zweiten tritt Fällung und Umwandlung des zunächst gebildeten hell gefärbten Manganohydroxyds in braunes Manganihydroxyd ein. Die durch den vorhandenen Luftsauerstoff bewirkte Oxydation des Manganohydroxyds (**80**) erfolgt, wie man durch einen Vergleichsversuch ohne Ferricyanion feststellen kann, erheblich langsamer.

Der Zusatz von Salzsäure gründet sich auf die Erfahrung, dass in neutralen verdünnten Lösungen (genauer bei geringen Konzentrationen der beteiligten Ionen) die Reaktion nur sehr langsam und unvollständig erfolgt, dagegen in viel kürzerer Zeit und in grösserem Umfange, wenn etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt wird. Essigsäure erweist sich, der schon oft (**69**, **96**) betonten Erfahrung gemäss, als erheblich unwirksamer. Da die Beteiligung von Wasserstoffion in dem obigen Schema (2) nicht zum Ausdrucke kommt, so stellt dasselbe offenbar nicht die Verhältnisse in saurer Lösung dar. Unter diesen Verhältnissen findet vermutlich die Umsetzung:

$$Fe(CN)_6''' + H^{\cdot} + J' = HFe(CN)_6''' + J \qquad (2b)$$

statt. Diese Erklärung beruht auf der Annahme, dass sich das Ion $HFe(CN)_6'''$ leichter bildet als das Ion $Fe(CN)_6''''$. Entsprechend muss man fordern, dass Ferrocyanion in saurer Lösung ein weniger wirksames Reduktionsmittel ist, als in neutraler oder alkalischer Lösung.

**150. Kennzeichnung von Cyaniden neben Ferro- und Ferricyaniden.** Dieses Verfahren ist von besonderer Wichtigkeit, weil die komplexen Eisencyanide viel weniger giftig sind, als die einfachen, resp. als gewisse andere komplexe Cyanide, wie beispielsweise Kaliumnickelcyanid. Die Reaktion gründet sich auf den rascheren Verlauf der Zersetzung der Ionen der letzteren durch verdünnte Säuren im Vergleiche zu den komplexen Eisencyanionen. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure werden daher die komplexen Eisencyanide, wenn sie in Wasser unlöslich sind, dadurch nicht verändert, resp. die löslichen geben damit eine dem Säurezusatz entsprechende Menge der Eisencyanwasserstoffsäuren.

Setzt man dann ein durch Säuren zersetzbares Salz hinzu, z. B. ein in Wasser schwer lösliches Karbonat, welches von den Eisencyanwasserstoffsäuren und der im Überschusse zugegebenen Salzsäure zersetzt wird, dagegen nicht von dem bei Gegenwart von einfachen oder weniger beständigen komplexen Cyaniden gebildeten Cyanwasserstoff, so werden jene in nicht flüchtige Salze übergeführt. Der Cyanwasserstoff wird in der in Abschnitt **146** angegebenen Weise entfernt und durch Überführung in Ammoniumrhodanid gekennzeichnet.

Bei der praktischen Ausführung wird etwa ein halbes bis ein Gramm des gegebenen Gemisches in einem Reagensrohre mit verdünnter Salzsäure übergossen, dann wird so viel Calciumkarbonat hinzugegeben, bis keine Entwickelung von Kohlendioxyd mehr stattfindet, und der Inhalt des mit einem Gasableitungsrohre verbundenen Reagensglases wird einige Minuten durch Eintauchen in ein grösseres Gefäss mit heissem Wasser erwärmt; vergl. Fig. 9, S. 130.

Es ist zu beachten, dass bei der stürmischen Entwickelung von Kohlendioxyd bisweilen schon nicht unerhebliche Mengen Cyanwasserstoff fortgeführt werden, deshalb ist es zweckmässig, das Reagensglas unmittelbar nach Zusatz von Karbonat mit der Gasableitung zu verbinden und das entweichende Kohlendioxyd durch das vorgelegte Ammoniumsulfid zu leiten. Mit dem Inhalte des Cylinders, in welches die Gasableitung mündet, wird in der in Abschnitt **146** näher angegebenen Weise verfahren.

**151. Unterchlorige Säure und Hypochloritìon.** Die für die Versuche benötigte Lösung ist zweckmässig unmittelbar vor dem Versuche herzustellen, da Lösungen, die einige Zeit gestanden haben, infolge später zu erwähnender Vorgänge noch andere Ionen enthalten. Die Darstellung geschieht durch Schütteln von gelbem (G. L. 217), resp. fein geriebenem, rotem Quecksilberoxyd mit Chlorwasser oder durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Quecksilberoxyd suspendiert ist, bis keine weitere sichtbare Wechselwirkung zwischen dem Chlor und dem Quecksilberoxyd mehr stattfindet. Das Chlor wird am einfachsten durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit konzentrierter Salzsäure dargestellt. Zur Entfernung der von dem Gase mitgeführten Salzsäure wird es durch zwei mit Wasser beschickte Waschflaschen geleitet.

Die nach Chlor riechende Lösung wird mit dem Quecksilberoxyd in Berührung gelassen, bis die auffälligsten Eigenschaften des Chlors (Geruch, Farbe) nicht mehr wahrzunehmen sind. Zur Ent-

fernung von Beimengungen wird die Flüssigkeit von dem nicht veränderten Quecksilberoxyd, resp. von dem nach dem Schema:

$$2\,HgO + 2\,Cl_2 + H_2O = Hg_2OCl_2 + 2\,HClO \quad (1)$$

gebildeten $Hg_2OCl_2$ abgegossen und mit Hilfe des beistehend abgebildeten Apparats destilliert.

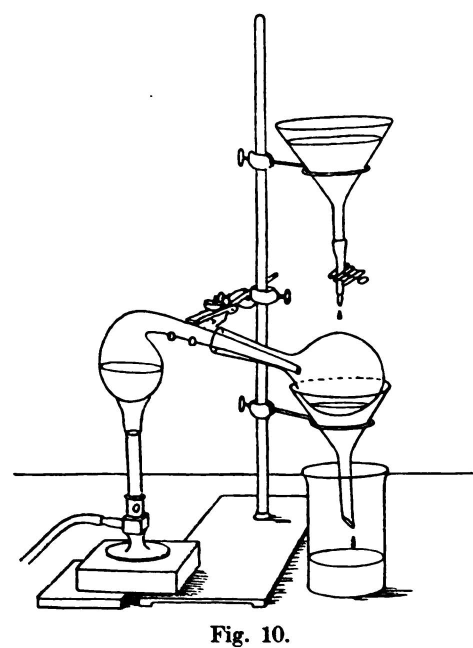


Fig. 10.

Bei dem Versuche, die Lösung zu neutralisieren, zeigt sich, dass dies nicht ausführbar ist, weil der Lackmusfarbstoff infolge der grossen Unbeständigkeit der unterchlorigen Säure, die sich beispielsweise auch in der freiwilligen Zersetzung unter Entwickelung von Sauerstoff äussert, ziemlich rasch gebleicht wird.

Die Lösung giebt mit Bleiion eine weisse Fällung. Beim Erwärmen geht dieselbe in Lösung, nach einigem Stehen tritt jedoch Abscheidung von braunem Bleisuperoxyd ein:

$$Pb^{\cdot\cdot} + ClO' + H_2O = $$
$$= [PbO_2] + Cl' + 2\,H^{\cdot}. \quad (2)$$

Mit Silberion giebt eine reine, frisch bereitete Lösung von unterchloriger Säure keine oder nur eine sehr geringfügige Trübung; dagegen tritt nach einigem Stehen eine deutliche Fällung, resp. Vermehrung der Abscheidung ein. Das ist eine Folge der durch das Schema:

$$3\,ClO' = 2\,Cl' + ClO_3' \quad (3)$$

dargestellten Umsetzung. Da Silberion mit dem gebildeten Chlorion schwer lösliches Silberchlorid giebt, wodurch die Konzentration des Chlorions beständig auf einem kleinen Werte gehalten wird, findet die Umsetzung bei Gegenwart von Silberion in vermehrtem Betrage statt.

Die Lösungen der Hypochlorite äussern die oxydierenden Eigenschaften noch deutlicher, was vermutlich damit zusammenhängt, dass sie bei gleicher Gesamtkonzentration mehr Hypochlorition enthalten. Sie bleichen Lackmusfarbstoff und Indigolösung und entwickeln bei Gegenwart gewisser Stoffe, beispielsweise bei Zusatz von etwas Nickel-, Kobalt- oder Mangansalzlösung, einen regelmässigen Strom von Sauerstoff. Auch die Umsetzung, bei der sich Chlor- und Chloration bilden (3), findet in alkalischen Lösungen, in denen die Konzentration des Hypochloritions verhältnismässig grösser ist, in grösserem Umfange statt.

Eine für Hypochlorition besonders charakteristische Reaktion ist

die Oxydation von Jodion zu Jod auch in alkalisch reagierenden Lösungen. Dadurch unterscheidet es sich von anderen Ionen, die für Jodion nur in saurer Lösung, richtiger gesagt, nur bei höheren Werten der Konzentration des Wasserstoffions, Oxydationsmittel sind, wie z. B. $Cr_2O_7''$, $NO_2'$, $ClO_3'$, $JO_3'$.

Beim Ansäuern von Hypochloriten oder von unterchloriger Säure mit Salzsäure findet Entwickelung von Chlor statt infolge der Umsetzung:

$$HClO + H^{\cdot} + Cl' = H_2O + Cl_2, \quad (4)$$

welche eine Umkehrung der in Abschnitt **142** erwähnten Veränderung des Chlors beim Auflösen in Wasser ist.

**152. Reaktionen des Rhodanions.** Obzwar die Kennzeichnung dieses Ions eine verhältnismässig selten vorkommende Aufgabe ist, so soll hier doch erwähnt werden, dass es wegen der praktischen Unlöslichkeit des Silbersalzes in Salpetersäure in diese Gruppe zu rechnen ist. Von den speziellen Reaktionen ist besonders das Verhalten zu Ferriion entscheidend, auf das schon (**69**) eingehend hingewiesen wurde. Charakteristisch für Rhodanion im Gegensatze zu Acetion (**157**) ist der Umstand, dass die durch Ferrirhodanid bewirkte Färbung bei Zusatz von Merkuriion verschwindet. Die Reaktion mit Acetion wird durch Merkuriion nicht oder nicht sehr auffällig beeinflusst.

Über das Verhalten zu Kupriion ist zu bemerken, dass Fällung von schwarzem Kuprirhodanid (**40**) nur bei Anwendung konzentrierter Lösungen von Kupriion eintritt. Verdünnte Lösungen geben mit Rhodanion eine Verfärbung und nach einigem Stehen eine Abscheidung von Kuprorhodanid. Das schwarze Kuprirhodanid geht in Berührung mit der Lösung auch ohne Beteiligung von $SO_2$ langsam in Kuprorhodanid über.

Durch konzentrierte Schwefelsäure werden Rhodanide zersetzt, unter Bildung von Kohlenoxysulfid, COS, welches mit blauer Flamme brennt.

## V. Gruppe.

Die Anionen dieser Gruppe geben mit den typischen Kationen (**110**) keine oder nur in konzentrierten Lösungen Fällungen; auf diese Anionen sind daher besondere Reaktionen anzustellen.

**153. Nitration und Salpetersäure.** Für die Versuche wird eine Salpeterlösung ($^1/_{10}$ Verbindungsgewicht auf 1 Liter) angewendet. Dieselbe giebt, wenn ein bestimmtes Volum mit dem gleichen Volum einer gesättigten Lösung von Ferrosulfat vermischt und dann mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet wird (dazu wird das Reagensglas geneigt), an der Berührungsfläche von Lösung und Säure einen braunen Ring. Die Reaktion beruht darauf, dass Stickoxyd, das Reduktionsprodukt des Nitrats, bei der Wechselwirkung mit Ferro-

ion (nach Schema 2. **54**), sich mit dunkelbrauner Farbe in Ferrosalzlösungen auflöst.

Eine Lösung, die gleichzeitig Brom- oder Jodion enthält, kann wegen der oben (**143** und **144**) erwähnten Wechselwirkung zwischen diesen und konzentrierter Schwefelsäure nicht unmittelbar auf Nitration geprüft werden; vielmehr sind diese erst zu entfernen. Dies kann durch Fällen mit Bleiacetat und Entfernen des $Pb^{\cdot\cdot}$ aus dem Filtrate mit verdünnter Schwefelsäure geschehen, erfolgreicher jedoch mit Silberacetat. Das Silberacetat hält man sich vorrätig und stellt es durch Fällen einer Lösung von Natriumacetat mit Silbernitrat (unter Schütteln) her. Man verwende einen Überschuss von Na-Acetat und wasche das Silberacetat mit einem Gemische von Alkohol und Natriumacetatlösung aus, bis eine Probe des Silberacetats keine Nitratreaktion mehr giebt.

Zur Prüfung auf Nitration wird eine Probe davon in Wasser gelöst und aus der Lösung das Silberion mit Kaliumchlorid gefällt. Dies ist notwendig, da Silberion von Ferroion zu Silber reduziert und damit die Erkennung einer durch Nitration bewirkten Braunfärbung erschwert wird. Das Filtrat wird auf $NO_3'$ mit Ferrosulfat und Schwefelsäure geprüft. Aus dem gleichen Grunde muss nach der Fällung von Brom-, resp. Jodion mit einer Lösung von Silberacetat, das vom Überschusse des Silberacetats herrührende Silberion durch Kaliumchlorid gefällt werden. Dies kann unmittelbar vor dem Abfiltrieren des Silberbromids, resp. -jodids geschehen. Das Filtrat vom Jod-, resp. Brom- und Chlorsilberniederschlage ist zur Prüfung auf Nitration geeignet.

Da durch diese Operationen das Volum der Flüssigkeit nicht unerheblich vergrössert wird, ist es ratsam, vor der Prüfung auf Nitrate die Lösung (die dann allerdings neutral reagieren muss) auf dem Wasserbade etwas einzudampfen.

Bichromation, das die Reaktion auf Nitration ebenfalls stört, infolge der mit der Oxydation von Ferroion durch Bichromat- plus Wasserstoffion verbundenen Verfärbung der Lösung, wird durch Sulfition zu Chromiion reduziert und letzteres durch Ammoniak gefällt.

Ein anderes sehr empfindliches Reagens auf Nitration ist Brucin. Eine verdünnte (0·2 %) Lösung von Brucin in konzentrierter Schwefelsäure giebt eine rote Färbung, wenn zu einigen ccm der Lösung, einige Tropfen einer Lösung, die $NO_3'$ enthält, gegeben werden. Die Färbung verschwindet nach einiger Zeit wieder[1]).

Die Reaktion ist für die Untersuchung von Trinkwasser auf Nitrate wichtig. Es ist notwendig, die verwendete Schwefelsäure auf ihr Verhalten zu Brucin zu prüfen, da Schwefelsäure bisweilen mit Salpetersäure verunreinigt ist.

Indigolösung wird beim Erwärmen mit Salpetersäure, resp.

---

[1]) Dieses Kennzeichen ist für Nitration von besonderer Bedeutung, weil diese Reaktion nach Lunge (Zeitschr. f. angew. Chemie **15.** 1, 1902) nur diesem und nicht auch dem in vielen Beziehungen ähnlichen Nitrition (siehe folgenden Abschnitt) eigentümlich ist. Dies gilt indessen nach Winkler (daselbst S. 170) nur, wenn ein hinreichender Überschuss von konzentrierter Schwefelsäure (etwa das vierfache Volum der Nitratlösung) vorhanden ist,

Nitratlösungen plus Schwefelsäure entfärbt (vergl. auch das Verhalten von Hypochloriten).

Beim Kochen einer Lösung von $NO_3'$ mit Zinkstaub oder Aluminiumpulver mit Natronlauge wird Ammoniak gebildet, dessen Kennzeichnung nach Abschnitt (**108**) erfolgt. Dadurch unterscheidet sich Nitrat- von Chloration., welches die Reaktion nicht giebt.

Der schematische Ausdruck dieser Vorgänge ist:

$$4Zn + 7NaOH + NaNO_3 = 4Zn(ONa)_2 + 2H_2O + NH_3, \quad (1a)$$

resp. $$4Zn + 7OH' + NO_3' = 4ZnO_2'' + 2H_2O + NH_3. \quad (1b)$$

In neutraler oder saurer Lösung geht die Reduktion nur bis zur Nitritstufe:

$$NO_3' + Zn + 2H^{\cdot} = NO_2' + Zn^{\cdot\cdot} + H_2O. \quad (2)$$

Tritt deshalb nach der Einwirkung von fein verteiltem Zink auf eine mit $H_2SO_4$ angesäuerte Lösung bei Zusatz von Kaliumjodid und Stärkelösung zu der Lösung Bläuung ein, so ist dies ein Kennzeichen für Nitration, wenn die Lösung vor der Einwirkung des Zinks diese Reaktion nicht gab.

Salpetersäure ist eine einbasische Säure vom Charakter der Halogenwasserstoffsäuren.

Die Thatsache, dass Salpetersäure für viele Stoffe unter Übergang in niedrigere Stufen, $NO_2$, resp. NO, Oxydationsmittel ist, d. h. positive Ladungen übertragen kann, findet in den Schematen:

$$HNO_3 = OH' + NO_2^{\cdot}, \quad (3)$$

resp. $$HNO_3 + H_2O = 3OH' + NO^{\cdot\cdot\cdot} \quad (4)$$

allgemeinen Ausdruck (vergl. Abschnitt 54). Diese beiden Vorgänge verlaufen neben der Dissociation in $H^{\cdot} + NO_3'$ in mit der Gesamtkonzentration und den Konzentrationen der Dissociationsprodukte wechselndem Betrage. Die Thatsache, dass bei der Bethätigung konzentrierterer Salpetersäure als Oxydationsmittel besonders $NO_2$, resp. bei verdünnteren Säuren NO als Reduktionsprodukt entweicht, ist ein Anzeichen, dass die Dissociation in zweiter Stufe (4) besonders in Lösungen hervortritt, die verhältnismässig ärmer an Wasserstoffion sind.

Beim Erhitzen von Nitraten mit konzentrierter Schwefelsäure entweichen braune Dämpfe, die aus Stickstoffperoxyd $NO_2$, resp. $N_2O_4$ (G. L. 332) bestehen. Dies rührt daher, dass der Dampf der Salpetersäure bei höherer Temperatur gemäss der Gleichung:

$$2HNO_3 = H_2O + \underset{(2NO_2)}{N_2O_4} + O \quad (5)$$

zerfällt. Bei noch höheren Temperaturen erfolgt in zunehmendem Umfange auch der Vorgang:

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO + 3O. \quad (6)$$

Die schon mehrfach erwähnte Anwendung der Nitrate im

geschmolzenen Zustande zu Oxydationszwecken gründet sich auf die Thatsache, dass auch feste Nitrate unter Abgabe von Sauerstoff zerfallen. Die der Alkalien und Erdalkalien nach dem Schema:

$$KNO_3 = KNO_2 + O, \qquad (7)$$

die der Schwermetalle, wie Blei, Kupfer u. a., in die Oxyde dieser Metalle und Gemenge von Oxyden des Stickstoffs.

**154. Nitrition und salpetrige Säure.** Für die Reaktionen bereite man sich eine verdünnte Lösung von Natriumnitrit ($^1/_{10}$ Verbindungsgewicht auf 1 Liter). Die Lösungen von Natriumnitrit reagieren infolge Hydrolyse alkalisch. Um eine neutrale Lösung zu bekommen, neutralisiert man mit Essigsäure. Die Reaktionen mit den typischen Kationen (**110**) sind wenig ausgeprägt. Silberion giebt mit der Lösung eine in Wasser und Salpetersäure lösliche Fällung, mit Bleiion eine gelbe Färbung.

Die Reaktionen des Nitritions sind denen des Nitrations so ähnlich, dass eine sichere Unterscheidung und vollständige Trennung der beiden schwer durchführbar ist. Die Schwierigkeit besteht darin, dass viele Eigenschaften, die zur Erkennung des Nitrations in saurer Lösung dienen, auf Oxydationsvorgängen beruhen, die mit Nitrition noch erheblich deutlicher eintreten. Die im vorigen Abschnitte erwähnten Reaktionen sind daher nur dann als Kriterien für die Gegenwart von Nitration anzusehen, wenn durch die folgenden Mittel die Abwesenheit von Nitrition erwiesen ist (vergl. Fussnote S. 156).

Die speziellen Reaktionen auf Nitrition bei Gegenwart von Wasserstoffion sind bereits erwähnt worden; beispielsweise die Oxydation von Jodion zu Jod (**144**. 1) — die besonders empfindlich ist — oder die des Kobaltoions zu Kobaltiion (**83**. 1).

Ein Vorgang, der allerdings weniger für die Erkennung als für die quantitative Bestimmung des Nitritions von Interesse ist, beruht auf der Bethätigung als Reduktionsmittel gegenüber Permanganation:

$$2MnO_4' + 6H^{\cdot} + 5NO_2' = 2Mn^{\cdot\cdot} + 5NO_3' + 3H_2O. \qquad (1)$$

Für die Untersuchung des Trinkwassers ist die Thatsache wichtig, dass bei Gegenwart von Nitrition nach einigen (5—10) Minuten eine Rotfärbung[1]) eintritt, wenn 50 ccm des Wassers mit 2 ccm der in nachstehender Weise bereiteten Lösung vermischt werden. Nach Lunge wird eine Lösung von 0·5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure mit einer Lösung von Naphtylamin vermischt; die letztere wird durch Erhitzen von 20 ccm Wasser mit 0·1 g $\alpha$-Naphtylamin und Verdünnen mit 150 ccm verdünnter Essigsäure bereitet.

[1]) Die Theorie dieser Reaktion wird in Lehrbüchern der organischen Chemie behandelt. Sie beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffs.

Salpetrige Säure ist eine einbasische Säure etwa vom Charakter der Essigsäure. Die Unbeständigkeit, die auch in den stark oxydierenden Eigenschaften Ausdruck findet, äussert sich ferner darin, dass sie freiwillig, d. h. unter Verlust an Energie, nach folgendem Schema:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O, \qquad (2a)$$

resp.

$$3NO_2' + 2H^{\cdot} = NO_3' + H_2O + 2NO \qquad (2b)$$

zerfällt.

Feste Nitrite geben mit konzentrierter Schwefelsäure braune Dämpfe von Stickstofftrioxyd, $N_2O_3$, das zum Teil in NO und $NO_2$ zerfallen ist.

**155. Trennung von Nitrit- und Nitration.** Um eine Lösung, die Nitrition enthält, auf Nitration zu prüfen, muss ersteres auf irgend eine Weise, jedoch ohne dass damit Bildung von Nitration verbunden ist, entfernt werden. Die letztere Bedingung ist aber auch nicht praktisch vollkommen erfüllbar, so dass dann die Prüfung auf Nitration mit Ferrosulfat und Schwefelsäure immer nur mit der Einschränkung zu beurteilen ist, dass nur grössere Mengen von Nitration durch einen qualitativen Versuch neben Nitrition festgestellt werden können. Denn eine schwache Reaktion kann ebenso leicht durch das bei der Entfernung des Nitritions in geringen Mengen entstandene Nitration, wie durch ursprünglich vorhandenes bedingt sein.

Das praktische Verfahren besteht darin, dass die neutralisierte Nitritlösung mit Ammoniumsalz(chlorid)lösung zum Sieden erhitzt wird, bis die Lösung mit Jodion und Stärkelösung beim Ansäuern keine Bläuung (**144**) mehr giebt. Dann ist die Lösung zur Prüfung auf Nitration geeignet.

Die Umsetzung zwischen dem Nitrit und Ammonsalz wird summarisch durch das Schema:

$$NaNO_2 + NH_4Cl = NaCl + 2H_2O + N_2$$

oder unter Weglassung der Ionen, die keine wesentliche Konzentrationsänderung erfahren, durch das Schema:

$$NO_2' + NH_4^{\cdot} = N_2 + 2H_2O$$

dargestellt. Das genauere Studium der Verhältnisse hat jedoch ergeben, dass es für den Vorgang sehr wesentlich ist, dass die Lösung nicht neutral, sondern schwach sauer reagiert. Thatsächlich stellen sich diese Verhältnisse beim Kochen der Lösung eines Ammonsalzes infolge des Umstands her, dass das bei der Hydrolyse (**71**) gebildete Ammoniumhydroxyd grösstenteils in Ammoniak und Wasser zerfällt. Da ersteres durch Verdampfen eine verhältnismässig stärkere Kon-

zentrationsverminderung erfährt, ist damit die Bedingung für weitergehende Hydrolyse und für Vergrösserung der Konzentration des Wasserstoffions gegeben. Davon kann man sich überzeugen, indem man die Lösung eines Ammonsalzes einige Minuten kocht. Die Lösung reagiert dann deutlich sauer.

Diese Thatsache giebt die Erklärung für die oben erwähnte Erscheinung, dass sich bei der Entfernung des Nitritions auf diesem Wege gleichzeitig Nitration bildet, wenn man beachtet, dass Nitrition nach Schema 2 des vorigen Abschnitts bei Gegenwart von Wasserstoffion freiwillig in Nitration übergeht.

**156. Acetion und Essigsäure.** Eine Acetatlösung ($^1/_5$ Verbindungsgewicht Natriumacetat $NaC_2H_3O_2 . 3H_2O$ auf 1 Liter) giebt von den drei Kationen nur mit Silberion — wenn dessen Konzentration ziemlich erheblich ist — eine blätterig-krystallinische Fällung. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass das Löslichkeitsprodukt des Silberacetats ziemlich gross ist.

Mit Ferriion giebt Acetion eine dunkelrote Färbung, die auf der Bildung von wenig dissociiertem Ferriacetat beruht. Dieses wird durch Wasser, besonders rasch beim Erwärmen unter Abscheidung von basischem Acetat zersetzt (vergl. Abschnitt **69**, ferner über Unterschied gegen Ferrirhodanid Abschnitt **152**)[1].

Mit verdünnten Acetatlösungen ist die Erscheinung bisweilen undeutlich. Eine sichere Entscheidung kann durch Kombination dieser Reaktion mit der Bunsenschen Kakodylprobe (s. u.) getroffen werden, indem man letztere mit der durch Kochen der Lösung mit Ferriion erhaltenen Fällung anstellt.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Tartration (**138**) tritt die charakteristische Reaktion mit Ferriion nicht oder erst nach Zusatz eines Überschusses von Ferrichlorid über die zur Umsetzung mit Tartration verbrauchte Menge ein. In diesem und anderen zweifelhaften Fällen kann man dann so verfahren, dass man das feste Salzgemisch in einem Destillierkölbchen mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, die übergehenden Dämpfe in einem Reagensglase sich kondensieren lässt

[1]) Die dunkelrote Färbung ist bisweilen auch durch Oxydation von Jodion zu Jod bedingt, wenn Ferri- und Jodion in solchen Konzentrationen zusammentreffen, dass sich die Umsetzung:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' = Fe^{\cdot\cdot} + J$$

in dem Sinne → abspielt. Das Jod löst sich mit roter Farbe (**144**) auf. Beim Erwärmen verflüchtigt sich das Jod. Gegebenenfalls wird Jodion vor Zusatz von Ferrichlorid mit Silbernitrat gefällt.

und das Destillat (nötigenfalls nach Neutralisieren) durch eine der hier angegebenen Reaktionen auf Essigsäure prüft.

Diese Reaktion beruht darauf, dass Arsentrioxyd beim Erhitzen mit festen Acetaten im Glühröhrchen Kakodyloxyd, ein sehr unangenehm riechendes Gas entwickelt.

$$4C_2H_3O_2Na + As_2O_3 = 2Na_2CO_3 + 2CO_2 + [As(CH_3)_2]_2O.$$

Die Zuverlässigkeit dieses Kennzeichens wird allerdings durch die Thatsache beeinträchtigt, dass auch andere Säuren des Typus, welchem die Essigsäure angehört, diese Reaktion geben. Doch kommt die Aufgabe der Trennung des Acetions von den Ionen der verwandten Säuren nur in ziemlich seltenen Fällen vor, so dass sie hier übergangen werden kann.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal für Acetate besteht in der Bildung von Essigsäureäthylester, einer eigentümlich riechenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung: $CH_3CO_2.C_2H_5$, wenn ein Acetat mit einigen ccm eines Gemisches gleicher Volume Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt wird. Nach einiger Zeit tritt der Geruch des Esters deutlich hervor. Das Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure, das am zweckmässigsten vorrätig gehalten wird, enthält zum Teil Äthylschwefelsäure, $C_2H_5HSO_4$, die sich mit Essigsäure in der folgenden Weise umsetzt:

$$CH_3.CO_2H + C_2H_5HSO_4 = CH_3.CO_2.C_2H_5 + H_2SO_4.$$

Essigsäure ist eine mittelstarke einbasische Säure. Auf die mehrfachen Anwendungen dieser Eigenschaft, die auf dem Zusatze eines Acetats zu einer sauren Lösung zur Verminderung der Konzentration des Wasserstoffions beruhen, ist an verschiedenen Stellen bereits hingewiesen worden.

Acetate geben beim Erhitzen Karbonate, Oxyde, resp. das betreffende Metall unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von flüchtigen organischen Verbindungen.

**157. Chloration und Chlorsäure.** Die Kennzeichen des Chlorations, $ClO_3'$, gründen sich auf seine Bethätigung als Oxydationsmittel, die bei ihm aber erheblich schwächer ist, als beim Hypochlorition, aus welchem es unter geeigneten Bedingungen freiwillig entsteht.

Dies ist ein augenfälliges Beispiel für die Thatsache, dass ein Ion (oder ein Stoff), das (resp. der) aus einem anderen freiwillig entsteht, sich bei einem Vorgange, bei welchem das eine oder das andere mit einem dritten Stoffe oder Ion reagieren kann, sich mehr oder weniger erheblich unwirksamer erweist. Das ist eine Folge des Umstands, dass das eine Ion weniger freie, d. h. arbeitsfähige Energie (G. L. 215) enthält als das andere.

Für die Reaktionen eignet sich eine Lösung von **Kalium-** oder Natriumchlorat ($^1/_{10}$ Verbindungsgewicht auf ein Liter).

Mit den typischen Kationen (**110**) giebt die Lösung keine sichtbaren Veränderungen. Das allgemeine Schema für die Bethätigung des Chlorations bei Gegenwart von Wasserstoffion als Oxydationsmittel ist:

$$ClO_3' + 6H^{\cdot} = Cl' + 3H_2O + 6(^{\cdot}), \quad (1a)$$

resp.

$$ClO_3' + 6H^{\cdot} + 6(') = Cl' + 3H_2O. \quad (1b)$$

So werden durch Chlorat- + Wasserstoffion oxydiert: Ferro- zu Ferriion, Jod-, Brom- und Chlorion zu Jod, Brom, resp. Chlor, Sulfit- zu Sulfation.

Die durch Reduktion vom Chloration mit Sulfition oder mit Ferroion ($FeSO_4$) in saurer Lösung erhaltene Flüssigkeit giebt mit Silberion eine weisse, in Salpetersäure unlösliche Fällung von Silberchlorid, gemäss der obigen Reaktionsgleichung. Dies ist besonders für die Unterscheidung von Nitration wichtig, für das seinerseits die Entwickelung von Ammoniak beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkalilauge nach (**153**) charakteristisch ist.

Auf die Oxydation des Jodions hat der Zusatz von Chromation einen eigentümlichen Einfluss, der sich darin äussert, dass die Reaktion bei Gegenwart von Bichromation erheblich rascher verläuft als ohne dasselbe. Davon kann man sich leicht überzeugen, indem man zu einem Teile eines Gemisches von Kaliumchlorat, Kaliumjodid, Stärkelösung und Schwefelsäure einen Tropfen einer verdünnten Bichromatlösung giebt. Die von der Jodbildung herrührende Bläuung schreitet in diesem Teile viel rascher fort als in dem anderen, ohne dass jedoch am Schlusse der Reaktion, d. h. wenn keine Zunahme der Bläuung mehr stattfindet, ein Unterschied in der Intensität zu erkennen wäre. Derartige Wirkungen werden katalytische (**162**) genannt. Ferroion hat eine ganz ähnliche Wirkung wie Bichromation.

Eine Lösung von Chlorsäure, die durch Umsetzung einer Lösung von Silberchlorat mit Salzsäure gewonnen werden kann, verändert sich langsam freiwillig in ziemlich komplizierter Weise, indem sich Perchlorsäure $HClO_4$, Chlordioxyd, Chlor und Sauerstoff bilden. Der schematische, aber nicht der quantitative Ausdruck dieser Verhältnisse ist:

$$3ClO_3' + 2H^{\cdot} = ClO_4' + H_2O + 2ClO_2$$
$$2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2. \quad (2)$$

Diese Umsetzungen (2) treten auch beim Ansäuern einer Chloratlösung mit Salpetersäure und Schwefelsäure ein, besonders heftig, bisweilen explosionsartig, bei Anwendung konzentrierter Säuren, resp. fester Salze. Es ist daher wichtig, bei den Versuchen über das Verhalten der festen Salze gegenüber konzentrierter Schwefelsäure immer k l e i n e Substanzmengen anzuwenden.

Beim Erhitzen im Glühröhrchen zersetzen sich Chlorate unter Abgabe von Sauerstoff (vergl. den folgenden Abschnitt).

**158. Darstellung von Kaliumperchlorat und Kaliumchlorid aus Kaliumchlorat.** Beim Erhitzen von Kaliumchlorat beobachtet

man zunächst, dass das Salz schmilzt; erst bei Steigerung der Temperatur über die des Schmelzpunkts findet eine zunehmend stärker werdende Entwickelung von Gasblasen statt, die man durch Zusatz von einigen festen Stoffen, z. B. von Braunstein, erheblich lebhafter gestalten kann. Die Wirkung des Braunsteins ist hierbei eine katalytische (**162**). — Nach gewisser Zeit erstarrt die Masse zunächst teilweise und dann in immer grösserer Menge, noch ehe die ganze Menge des Sauerstoffs, die der Zersetzung:

$$KClO_3 = KCl + 3O \quad (1)$$

entspricht, entwichen ist. Versucht man, die erkaltete Masse in einer entsprechenden Menge Wasser zu lösen, so beobachtet man, dass ein Teil sich ziemlich leicht löst, und dass ein Rückstand bleibt, der eine wesentlich grössere Menge Wasser zur Auflösung erfordert. Die Lösung des letzteren hat weder die Eigenschaften des Chlorions, noch die des Chlorations (Oxydation von Jodion zu Jod). Der schwer lösliche Rückstand ist Kaliumperchlorat ($KClO_4$); die Lösungen desselben enthalten die Ionen $K^{\cdot}$ und $ClO_4'$.

Die Bildung dieses Stoffs, der bei weiterem Erhitzen, wobei er wieder schmilzt, auch Sauerstoff abgiebt, indem er nach dem Schema:

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

zerfällt, erklärt sich so, dass Kaliumchlorat im geschmolzenen Zustande ausser dem Zerfalle in Chlorid und Sauerstoff (1) eine Umsetzung nach dem Schema:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl \quad (2)$$

erfährt. Da sowohl Kaliumperchlorat (gegen 600°) wie Kaliumchlorid (730°) erheblich höher schmelzen als Kaliumchlorat (etwa 350°), erklärt sich die Thatsache, dass die Schmelze noch vor beendeter Sauerstoffabgabe erstarrt.

Versuch: Um eine etwas grössere Menge Perchlorat zu gewinnen, geht man von einer bekannten Menge, etwa 30 bis 50 g Kaliumchlorat aus, das man in einem starkwandigen und tarierten Kolben zunächst zum Schmelzen bringt, und dessen Temperatur man bis zum lebhaften Entweichen von Sauerstoff steigert. Falls man den Sauerstoff weiter verwerten will, versieht man den Kolben mit einem Stopfen und einem Gasableitungsrohre. Das Auffangen des Sauerstoffs geschieht in der aus Vorlesungen bekannten Weise über Wasser.

Wenn die Masse zu erstarren beginnt, wobei der Kolben meistens auch schon infolge Erweichens des Glases eine Veränderung der Ge-

stalt zeigt, unterbricht man das Erwärmen und stellt nach dem Abkühlen das Gewicht des Kolbens wieder fest.

Durch die Bestimmung der Gewichtsabnahme hat man ein Mittel, die Menge der erhaltenen Produkte abzuschätzen. Ist man von a Grammen ausgegangen, so würde, wenn die Umsetzung nur nach (1) verliefe, die Gewichtsabnahme $x = a \times \frac{48}{122\cdot6}$ Gramm betragen, da 122·6 Gramm $KClO_3$ 48 Gramm Sauerstoff abgeben. Eine kleinere Abnahme des Gewichts wird durch die gleichzeitig eintretende Umsetzung nach (2) bedingt. Unter der (nur annähernd erfüllten) Voraussetzung, dass das Gemisch kein Chlorat mehr enthält, sondern nur aus Chlorid und Perchlorat besteht, kann man die Menge des gebildeten Perchlorats berechnen. Beträgt die thatsächlich beobachtete Gewichtsabnahme b Gramme, so sind $\frac{b}{x} \times 100$ Prozent des Chlorats nach (1) und $100\left(1 - \frac{b}{x}\right)$ Prozent nach (2) umgewandelt worden, resp. $\frac{b \times a}{x}$ Gramme nach (1) und $\left(1 - \frac{b}{x}\right) \times a$ Gramme nach (2). Da vier Verbindungsgewichte $KClO_3$ nach (2) drei Verbindungsgewichte $KClO_4$ geben, so entsprechen $4 \times 122\cdot6$ Grammen $KClO_3$, $3 \times 138\cdot6$ Gramme Perchlorat. Wenn daher $a \times \left(1 - \frac{b}{x}\right)$ Gramme Kaliumchlorat die Umsetzung nach (2) erfahren, so ergeben sie:

$$a \times \left(1 - \frac{b}{x}\right) \times \frac{3 \,.\, 138\cdot6}{4 \,.\, 122\cdot6} = a \times 0\cdot85 \times \left(1 - \frac{b}{x}\right) \text{ Gramme Kaliumperchlorat.}$$

Man vergleiche die thatsächlich in der weiter unten beschriebenen Weise erhaltene Menge mit der so geschätzten.

Den Inhalt des Kolbens, den man durch Erwärmen mit etwas Wasser von dem Gefässe ablöst, spült man in eine Glasschale und bringt das Salzgemisch durch Erwärmen unter Zusatz kleiner Portionen Wasser mit der möglichst geringen Menge in Lösung. Beim Erkalten auf Zimmertemperatur findet dann wieder Abscheidung von Krystallen statt, die man durch Filtrieren von der Flüssigkeit (Mutterlauge) trennt und durch mehrfaches Befeuchten mit Wasser abwäscht. Die Krystalle prüft man auf Verunreinigung mit Chlorid, resp. mit Chlorat, indem man eine Probe davon in Wasser löst und einen Teil der Lösung mit $Ag^{\cdot}$-Ion, einen anderen nach **157** mit Kaliumjodid und Salz- oder Schwefelsäure unter Zusatz von Stärkelösung auf Chloration prüft. Tritt nach einigen Minuten eine Bläuung ein, so deutet dies auf die Gegenwart von Chloration. Nötigenfalls wird das Salz nochmals umkrystallisiert, d. h. in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst, und die Lösung erkalten gelassen.

Die resultierende Mutterlauge wird eingedampft, und die nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur abgeschiedenen Krystalle, die sich zum Teil schon ihrer Gestalt nach von denen des Kaliumperchlorats unterscheiden, werden durch Filtrieren getrennt. Beim Auswaschen zeigt sich, dass die grössere Menge wieder in Lösung geht und

nur ein kleiner Rest Perchlorat zurückbleibt, den man zur weiteren Reinigung durch Krystallisieren mit der ersten Portion vereinigt.

Die beim Waschen der Krystallausscheidung erhaltene Lösung wird mit der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit vereinigt. Sie enthält im wesentlichen Kaliumchlorid, allerdings meistens noch etwas unverändertes Chlorat, das durch Prüfung mit Kaliumjodid + Wasserstoffion und Stärkelösung zu erkennen ist.

Um daraus reines Chlorid zu gewinnen, wird die Lösung verdampft, das feste Salzgemisch durch Erhitzen in einem Trockenschranke oder Luftbade[1]) getrocknet und dann in einem Porzellantiegel einige Zeit bis zur Umwandlung des vorhandenen Chlorats in Chlorid + Sauerstoff stark geglüht. Von dem Erfolge überzeugt man sich durch das angegebene Mittel.

Die Gewinnung von Kaliumchlorid auf diesem Wege ist indessen ziemlich kostspielig und daher in grösserem Massstabe nicht geeignet. Das Verfahren ist hier mehr mit Rücksicht auf die Möglichkeit, die Produkte mehrerer nebeneinander verlaufender Reaktionen zu trennen, beschrieben worden.

**159. Gesetz der Reaktionsstufen.** Die Thatsache, dass beim Übergange von Kaliumchlorat in Kaliumchlorid und Sauerstoff als Zwischenprodukt Kaliumperchlorat auftritt, dass also der mit der Abnahme von freier Energie verbundene (bei höherer Temperatur freiwillige) Übergang stufenweise erfolgt, indem zunächst die in Bezug auf den Gehalt an freier Energie zwischen den Systemen: $4 KClO_3$, resp. $4 KCl + 6 O_2$ stehende Stufe $3 KClO_4 + KCl$ entsteht (vergl. den vorigen Abschnitt), bildet einen Fall eines Gesetzes, das auf viele entsprechende Fälle anwendbar ist. Das Gesetz (von Ostwald) besagt (G. L. 215), dass bei allen Vorgängen nicht gleich der unter den betreffenden äusseren Bedingungen beständigste Zustand erreicht wird, sondern der hinsichtlich der Unbeständigkeit nächstliegende oder der unter den möglichen Zuständen wenigst beständige.

Dass das Gebilde $3 KClO_4 + KCl$ weniger beständig ist, d. h. mehr freie Energie enthält als $4 KCl + 6 O_2$, ergiebt sich daraus, dass es freiwillig ohne Änderung der äusseren Bedingungen, wie der Temperatur, — wenn auch langsamer als bei Erhöhung der Temperatur — in Kaliumchlorid und Sauerstoff übergeht.

Ein anderer Fall, welchen dieses Gesetz auch umfasst, ist z. B. die Erscheinung, dass sich bei der Vereinigung von Schwefel mit Sauerstoff in erster Stufe das Dioxyd bildet, dessen weitere Verbrennung unter Anwendung von Katalysatoren, z. B. von fein verteiltem Platin (G. L. 291) durchgeführt wird. Ohne diese erfolgt der Vorgang zwar auch freiwillig, aber zu langsam, um technisch verwertbar zu sein.

---

[1]) Das Luftbad kann man dadurch improvisieren, dass man die Schale, in der das Chlorid getrocknet werden soll, nicht unmittelbar auf ein Asbestdrahtnetz setzt, sondern auf ein Messingdrahtgestell mit drei entsprechend gebogenen Füssen, das seinerseits auf das Asbestdrahtnetz gestellt wird.

Ferner gehört hierher das Auftreten leichter löslicher Formen eines Stoffs (86, Fussnote u. 115), wenn derselbe durch Zusammenbringen der Komponenten erzeugt wird.

**160. Trennung mehrerer Stoffe durch gebrochene Auflösung.** Die folgenden Bemerkungen über diese dem Chemiker häufig entgegentretende Aufgabe können unmöglich alle für diese Fälle in Anwendung kommenden Massnahmen umfassen, sie sollen vielmehr nur zum Verständnisse der im einfachsten, beispielsweise auch im obigen Falle benutzten Methode beitragen, dass ein Gemisch von zwei Salzen (mit drei Ionen $K^{\cdot}$, $Cl'$, $ClO_3'$) vorliegt.

Für diesen Fall liegen nach dem früher Gesagten (90) die Verhältnisse so, dass sich beide Stoffe in ihrer Löslichkeit gegenseitig beeinflussen[1]), da sie ein gemeinsames Ion ($K^{\cdot}$) enthalten. Und zwar betrifft die Verminderung der Löslichkeit den schwerer löslichen verhältnismässig viel erheblicher wie den leichter löslichen, für welchen aber dennoch eine gewisse Beeinflussung besteht. Solange nun das Gemisch mit solchen Mengen von Wasser (oder einer anderen Flüssigkeit) behandelt wird, die zur Lösung der Gesamtmenge nicht ausreichen, solange also beide feste Salze vorliegen, haben die verschiedenen abgetrennten Portionen, die an beiden Salzen gesättigt sind, die gleiche Zusammensetzung. Dies wird verständlich, wenn man sich erinnert, dass die Löslichkeit eines Stoffs, bei Gegenwart desselben im festen Zustande bestimmt (d. h. nur von der Änderung anderer Bedingungen, mit z. B. der Temperatur abhängig) ist (6 u. 80). Entsprechend gilt für zwei Salze, dass die Zusammensetzung der Lösung bei bestimmten äusseren Bedingungen unveränderlich ist, wenn die beiden Salze im festen Zustande vorliegen.

Dies hört auf, wenn eines der Salze, was meistens das leichter lösliche betrifft, verschwindet. Dann geht das übrig bleibende entsprechend der geringeren Verminderung der Löslichkeit durch den kleineren Gehalt an dem anderen Salze mit dem gleichen Ion in grösserem Betrage (90) in Lösung. Schliesslich werden Lösungen erhalten, die von dem leichter löslichen Salze praktisch nichts mehr enthalten. Dies ist das Kennzeichen dafür, dass der Rückstand nur aus einem, und zwar (meist aus) dem schwerer löslichen der beiden Salze besteht. Der Rückstand wird nur dann aus dem leichter löslichen Salze bestehen können, wenn das leichter lösliche das andere an Menge sehr überwiegt, oder wenn die Löslichkeitsprodukte überhaupt nicht zu verschiedene Werte haben.

Zur Gewinnung des leichter löslichen Salzes in reinem Zustande führt die Verarbeitung des durch Eindampfen der an beiden Salzen gesättigten Lösungen nicht zum Ziele, da man bei wiederholter gleicher Behandlung (falls man nicht die häufig ungleiche Geschwindigkeit der Auflösung in Rücksicht zieht) zu dem gleichen Ergebnisse kommt. Eine weitere Trennung ist nur durch Zuhilfenahme eines weiteren Hilfsmittels, welches eine Veränderung der massgebenden Eigenschaft, der Löslichkeit, bedingt, zu erreichen. Dazu gehört etwa die chemische Umwandlung des einen Stoffs, wie oben durch Glühen, oder die Veränderung des Lösungsmittels durch Zusatz eines anderen Stoffs, unter der Voraussetzung, dass sich letztere auf die beiden Salze in verschiedenem Betrage geltend macht.

Dagegen können diejenigen Fraktionen, die an dem leichter löslichen Stoffe

---

[1]) Die Bildung von Doppelsalzen oder komplexen Ionen ist hierbei nicht in Betracht gezogen.

nicht gesättigt sind und daher auch etwas mehr von dem schwerer löslichen Stoffe enthalten, als der gleichzeitigen Sättigung am anderen Salz entspricht, durch Verdampfen der Lösung und Wiederholung des Verfahrens mit dem Verdampfungsrückstande auf den schwerer löslichen Anteil verarbeitet werden.

Der Erfolg dieser Methode, besonders auch mit Bezug auf den Einfluss der Temperatur, kann aus der Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse (unter Berücksichtigung der Dissociationsverhältnisse) der einzelnen Salze beurteilt werden, wie folgende Angaben zeigen:

| 100 Gramm Wasser lösen[1]) bei: | 0° | 50° | 100° |
|---|---|---|---|
| Gramme Kaliumchlorid: | 28.50 | 42.8 | 56.6 |
| Gramme Kaliumperchlorat: | 0.70 | 6.45 | 19.90 |
| Verhältnis der Löslichkeiten $KCl/KClO_4$: | 40.7 | 6.64 | 2.84 |

Diese Zahlen lassen ohne weiteres erkennen, dass der Erfolg der gebrochenen Auflösung in diesem Falle bei tiefen Temperaturen erheblich grösser ist.

**161. Trennung durch gebrochene Verdampfung.** Für den Fall, dass es sich um die getrennte Abscheidung zweier Salze (mit einem gleichen Ion) aus einer Lösung handelt, führen ähnliche Überlegungen zum Ziele. Entfernt man in diesem Falle bei bestimmter Temperatur das Lösungsmittel durch Verdampfen, was nicht notwendig bei der Temperatur des Wasserbads geschehen muss, sondern ebenso leicht bei tieferer Temperatur durch geeignete Vorrichtungen zur Verminderung des äusseren Drucks bewirkt werden kann, so scheidet sich, — wenn Übersättigungserscheinungen ausgeschlossen werden, (was leicht durch Einbringen von Keimen des betreffenden Salzes bewirkt werden kann) — in den meisten Fällen zunächst das schwerer lösliche Salz ab, dessen Löslichkeitsprodukt also zuerst erreicht wird. Dieses kann im reinen Zustande gewonnen werden, bis bei weiterer Verminderung der Menge des Lösungsmittels auch der Wert des Löslichkeitsprodukts für das andere Salz erreicht wird. Dann scheidet sich ein Gemisch der beiden Salze in dem Verhältnisse der Gesamtkonzentrationen in der an beiden Salzen gesättigten Lösung ab.

Um in diesem Falle eine Trennung der Abscheidung an reinem Stoffe, resp. an Gemisch zu bewirken, werden die Abscheidungen nach gewissen Zeiträumen (durch Abgiessen oder Filtrieren) von der Flüssigkeit getrennt. Zwischen den zuerst ausfallenden, an dem einen Salze nach Abwaschen praktisch freien Fraktionen und den späteren, die ein bestimmt zusammengesetzes Gemisch sind, finden sich Fraktionen, die auch von dem zweiten Salze (aber in geringerer Menge als dem Gemische von konstanter Zusammensetzung entsprechend) enthalten. Durch Wiederholung des Verfahrens können diese auf das zuerst ausfallende Salz verarbeitet werden.

Das Gemisch, welches die beiden Salze in einem bestimmten Verhältnisse enthält, ist nur unter Hinzuziehung anderer Hilfsmittel, am erfolgreichsten meistens durch chemische Methoden zu trennen.

Von störenden Einflüssen, die bei diesen Bemerkungen nicht in Betracht gezogen worden sind, sind gegebenenfalls die Bildung von Doppelsalzen und Mischkrystallen[2]) besonders zu beachten.

---

[1]) Nach den Tabellen von Landolt und Börnstein.

[2]) Vergl. dazu: Ostwald, Grundriss der allgem. Chem. 3. Aufl. S. 180.

Von der Erwähnung komplizierterer Fälle kann mit Rücksicht darauf abgesehen werden, dass die in Betracht kommenden meistens einfacher durch die Anwendung chemischer Hilfsmittel gelöst werden können.

**162. Katalysatoren.** In einigen Abschnitten ist auf Erscheinungen hingewiesen worden, welche, wie im Falle der Auflösung eines Karbonats (96) oder der Bethätigung des Bichromations als Oxydationsmittel (144) bei Gegenwart verschiedener Säuren, aus dem zeitlichen Verlaufe dieser Vorgänge — unter der Voraussetzung, dass die Wirkungen eines Ions oder Stoffs seiner Konzentration proportional sind — gewisse Folgerungen über die Konzentration des Wasserstoffions in den verschiedenen Säuren ableiten liessen.

Andererseits kamen aber auch Fälle vor, wie die Reduktion von Chloration durch Jodion, dass die Geschwindigkeit des Vorgangs durch die Gegenwart geringer Mengen von Bichromat- oder Ferroion (157) stark vergrössert wird. Ähnliche Einflüsse von Stoffen, die in der Reaktionsgleichung nicht auftreten, beobachtet man z. B. bei der Einwirkung von Ammoniak auf Merkurochlorid (durch Wasser 17), bei der freiwilligen Zersetzung von Hypochloriten (durch Kobalt-, Nickel- oder Mangansalze 151), bei der Zersetzung von Chloraten (durch Braunstein 158) und in zahlreichen anderen Fällen (G. L. 109, 165 und Wissensch. Grundl. d. analyt. Chem. 3. Aufl. S. 69).

In allen diesen Fällen nennt man die Stoffe, welche das Tempo eines chemischen Vorgangs ändern, ohne dass die Beteiligung an der Reaktion in dem Reaktionsschema zum Ausdrucke kommt, „*Katalysatoren*" und verbindet damit den Sinn, dass die betreffenden Vorgänge auch *ohne den Katalysator freiwillig* verlaufen (wenn auch in erheblich verschiedenem Tempo), und zwar *bei sonst unveränderten Verhältnissen in demselben Umfange, wie ohne Katalysator.* Wenn daher zu einem *im Gleichgewichte befindlichen Systeme* ein Katalysator gegeben wird, (der also, wenn kein Gleichgewicht besteht, die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, verändert) so *bleibt das Gebilde* dennoch *im Gleichgewichte.*

Die Stoffe, welche die Geschwindigkeit eines Vorgangs vergrössern, nennt man *positive Katalysatoren*; *negative* solche, welche die Geschwindigkeit herabsetzen. Ein Beispiel der Bethätigung eines negativen Katalysators ist das in Abschnitt (121) erwähnte Hilfsmittel, eine Lösung von Alkalisulfit durch Zusatz geringer Mengen von Glycerin oder Alkohol gegen die Oxydation durch Luftsauerstoff haltbar zu machen.

Die bisherigen Erfahrungen auf diesem überaus wichtigen Gebiete lassen erkennen, dass es spezifische, d. h. für ganz bestimmte Vorgänge nur wirksame, andererseits auch allgemeine Katalysatoren giebt, die die Geschwindigkeit gewisser Gruppen von Vorgängen verändern. So katalysieren Eisensalze viele Oxydations- und Reduktionsvorgänge, Platinschwamm solche Reaktionen, bei denen Wasserstoff oder Sauerstoff, resp. beide beteiligt sind, ferner Wasserstoffion viele Reaktionen, ohne dass es (nach den bisherigen Erfahrungen) direkt bei den Vorgängen chemisch wirksam wäre.

**163. Beziehungen zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen eines Elements.** Bei der aufmerksamen Betrachtung der Beziehungen zwischen den Anionen resp. Kationen der verschiedenen Oxydationsstufen eines Elements und ihrer Zusammensetzung fällt

ein wesentlicher Unterschied auf. Die verschiedenen Kationen eines Metalls, beispielsweise $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$ und $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ haben die gleiche Zusammensetzung und unterscheiden sich nur hinsichtlich der Zahl der positiven Ladungen.

Anders liegen dagegen die Verhältnisse für die verschiedenen zusammengesetzten Anionen, die dieselben Elemente enthalten, wie folgende Beispiele zeigen:

Hypochlorition $ClO'$, Chloration $ClO_3'$ und Perchloration $ClO_4'$;
Nitrition $NO_2'$ und Nitration $NO_3'$;
Sulfition $SO_3''$ und Sulfation $SO_4''$;
Phosphition $PO_3'''$[1]) und Phosphation $PO_4'''$.

In diesen Fällen besteht der Unterschied zwischen den Anionen der verschiedenen Oxydationsstufen nicht in der Zahl der Ladungen, sondern in der Zusammensetzung, und zwar entspricht einer höheren Oxydationsstufe ein höherer Sauerstoffgehalt[2]).

Dieser Thatbestand steht nun anscheinend in ganz offenbarem Widerspruche zu der in Abschnitt **53** auseinandergesetzten Regel, dass mit dem Übergange in eine höhere Oxydations-, resp. Wertigkeitsstufe eine Aufnahme positiver, resp. eine Abgabe negativer Ladungen verbunden ist.

Dieser Widerspruch kann jedoch leicht beseitigt werden, wenn man für den Übergang aus der einen Stufe in die andere die Beteiligung von Wasser in Betracht zieht. Dabei ist beispielsweise für den Übergang von Sulfit- in Sulfation, wobei das Wasser den Sauerstoff liefert, die eine Möglichkeit gegeben, dass Wasserstoff gasförmig entweicht, oder die andere, dass Wasserstoffion entsteht. Das erstere ist nicht der Fall, wohl aber trifft das letztere zu, wenn ein Stoff da ist, der positive Ladungen abgeben, der sich als Oxydationsmittel bethätigen kann.

Der schematische Ausdruck für diesen Vorgang ist also:

$$SO_3'' + H_2O + 2(^{\cdot}) \rightleftarrows SO_4'' + 2H^{\cdot}. \qquad (1a)$$

Die Übereinstimmung ist also hergestellt, wenn $SO_3'' + H_2O$ als niedrigere Oxydationsstufe gegenüber $SO_4'' + 2H^{\cdot}$ angesehen wird. Dementsprechend ist $SO_4'' + 2H^{\cdot}$ einem solchen Ion, (resp. Stoff) gegenüber Oxydationsmittel, das (resp. der) die positiven Ladungen des Wasserstoffions aufnehmen oder die negativen Ladungen abgeben kann, die dem Verschwinden von $2H^{\cdot}$ entsprechen. Schon an früherer Stelle wurde betont (**143**), dass Sulfat- + Wasserstoffion Oxydationsmittel, z. B. gegenüber Brom-, resp. Jodion sind.

Das Schema: $$SO_3'' + H_2O \rightleftarrows SO_4'' + 2H^{\cdot} + 2(') \qquad (1b)$$
ist, wie schon oft betont wurde, dem obigen ganz entsprechend.

Für die Beziehungen zwischen anderen sauerstoffhaltigen Anionen lassen sich ganz entsprechende Schemata aufstellen, beispielsweise:

---

[1]) Phosphition ist ein Anion der phosphorigsauren Salze, Phosphite.

[2]) Bei den dem Arsenit- und Arseniation entsprechenden Sulfarsenit-, $AsS_3'''$, resp. Sulfarseniation, $AsS'''_4$, tritt der Unterschied in dem Gehalte an Schwefel hervor.

$$ClO' + 2H_2O + 4(^\cdot) \rightleftarrows ClO_3' + 4H^\cdot, \qquad (2a)$$

$$\text{resp. } ClO' + 2H_2O \rightleftarrows ClO_3' + 4H^\cdot + 4('), \qquad (2b)$$

$$ClO_3' + H_2O + 2(^\cdot) \rightleftarrows ClO_4' + 2H^\cdot, \qquad (3a)$$

$$\text{resp. } ClO_3' + H_2O \rightleftarrows ClO_4' + 2H^\cdot + 2('). \qquad (3b)$$

Diese Übersicht lässt sich schliesslich noch durch die Beziehung zwischen der untersten Stufe in der Reihe der chlorhaltigen Anionen, dem Chlorion, und dem Hypochlorition vervollständigen:

$$Cl' + H_2O + 2(^\cdot) \rightleftarrows ClO' + 2H^\cdot, \qquad (4a)$$

$$\text{resp. } Cl' + H_2O \rightleftarrows ClO' + 2H^\cdot + 2('). \qquad (4b)$$

Ein Oxydationsmittel der zweiten Art für Chlorion zu Hypochlorition ist Brom + Hydroxylion. Fehlt letzteres, so erfolgt, wenn die sonstigen Bedingungen dieselben sind, der entgegengesetzte Vorgang.

Beachtet man, dass der Übergang von Chlorion in Chlor nach Schema 3 141 ebenfalls ein Oxydationsvorgang ist (denn damit Chlorion in Chlor übergeht, muss ein anderes Ion positive Ladungen abgeben, resp. negative aufnehmen, d. h. sich als Oxydationsmittel bethätigen), so lassen sich die verschiedenen Oxydationsstufen des Chlors nach der Zahl der positiven Ladungen, die ein Oxydationsmittel abgeben muss, um Chlorion in eine höhere Stufe überzuführen, in folgende Reihe ordnen: $Cl'$, $Cl$, $ClO'$, $ClO_3'$, $ClO_4'$.
Dnrch Anwendung der obigen Schemata ergiebt sich, dass die resp. Zahlen 1, 2, 6 und 8 sind.

Über den Stoff, der positive Ladungen abgiebt oder negative aufnimmt, ist in diesen Fällen, wie bereits in ähnlichen, nicht verfügt.

Ausser den eben behandelten Fällen giebt es jedoch auch welche, in denen die (verschiedenen Wertigkeitsstufen entsprechenden) Anionen gleiche Zusammensetzung haben und sich durch die verschiedene Zahl der Ladungen unterscheiden. Der bekannten Regel gemäss hat die niedere Oxydationsstufe die grössere, die höhere dagegen die kleinere Zahl von negativen Ladungen.

Hierher gehörige Fälle sind z. B. die Paare:

$Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$, resp. $MnO_4''$ und $MnO_4'$.

**164. Beziehungen zwischen den Oxydationsstufen und der Bethätigung als Oxydations-, resp. Reduktionsmittel.** Es ist an früheren Stellen bereits darauf hingewiesen worden, dass die niedrigere Oxydationsstufe bisweilen das stärkere Oxydationsmittel ist, beispielsweise wirkt Nitrition (154) stärker als Nitration, Hypochlorition (151) stärker als Chloration (157).

Daraus folgt, dass die nach der Zahl der Ladungen (wie bei Kationen) oder nach dem Gehalt der Ionen an Sauerstoff, resp. Schwefel (wie bei Anionen) (163) definierte Oxydationsstufe nicht die Reihenfolge der Bethätigung als Oxydations- oder Reduktionsmittel bestimmt.

Auch die bei Verbindungen der Metalle entgegengetretenen Erscheinungen lassen erkennen, dass das Kation mit der höchsten Zahl von positiven Ladungen (oder eine diesem entsprechende Verbindung) nicht notwendig einem Ion desselben Metalles mit weniger Ladungen (oder einer diesem entsprechenden Verbindung)

gegenüber das unbeständigere ist, d. h. freiwillig bei Gegenwart eines anderen, positive Ladungen aufnehmenden Stoffes in das letztere übergeht. So geht vielmehr nach Abschnitt (17) Merkurohalogenid freiwillig in Merkurihalogenid und Quecksilber, ferner in alkalischer Lösung Stannition in Stannation und metallisches Zinn (47) über:

$$2SnO_2'' + H_2O = SnO_3'' + 2OH' + [Sn].$$

Für diese Fälle besteht nach Luther die Gesetzmässigkeit, dass diejenige Stufe, die das stärkere Oxydationsmittel ist, sich auch in stärkererem Masse als Reduktionsmittel bethätigt.

Das Verständnis für diese Verhältnisse ergiebt sich durch folgende Überlegung. Fasst man den Inhalt des obigen Schemas in Worte, so muss man sagen, dass die mittlere Stufe, Stannition, freiwillig in die höhere, Stannation (Oxydation) und die niedrigste, metallisches Zinn (Reduktion), zerfällt. Diese Beziehung zwischen Stannit- und Stannation (Reduktionsmittel) einerseits, Stannition und Zinn (Oxydationsmittel) andererseits ist nun nicht auf die gleichzeitige Entstehung von Zinn, resp. Stannation beschränkt, sondern trifft auch für andere Vorgänge zu, bei denen Stannition z. B. Oxydationsmittel ist, bei denen also gleichzeitig metallisches Zinn neben einem anderen Oxydationsprodukt als Stannation entsteht. Dasselbe gilt aber auch für den Fall, dass Stannition Reduktionsmittel ist, d. h. für Vorgänge, bei denen Stannation neben einem anderen Reduktionsprodukt als Zinn entsteht. Daraus folgt aber, dass Stannition nicht nur in den Fällen, in denen es Oxydationsmittel ist, sich stärker bethätigt als die höchste Stufe, das Stannation, sondern, dass es auch als Reduktionsmittel wirksamer ist, als die niedrigste Stufe, als metallisches Zinn.

Diese Betrachtungsweise lässt sich qualitativ (d. h. ohne Rücksicht auf den Einfluss, den die Konzentration der beteiligten Stoffe auf die Umwandlung der verschiedenen Oxydationsstufen hat, und der bei exakter zahlenmässiger Behandlung sehr wichtig ist) auf alle die Fälle anwenden, in denen die mittlere Oxydationsstufe freiwillig in die niedrigere und höhere zerfällt, und bietet damit ein ausgiebiges Hilfsmittel zum Verständnis vieler anscheinend ausser Zusammenhang stehender Erscheinungen.

Für den Fall, dass die mittlere Stufe freiwillig aus der höheren und niedrigeren entsteht, wofür das Eisen mit den beiden Stufen des Ferri- und Ferroions ein Beispiel bildet, indem unter gewissen Konzentrationsbedingungen die Reaktion:

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe = 3Fe^{\cdot\cdot}$$

freiwillig stattfindet, ist Ferriion im Vergleiche zu Ferroion das stärkere Oxydationsmittel, wenn Ferriion bei der Wechselwirkung mit einem dritten Stoffe in Ferroion oder Ferroion in metallisches Eisen übergeht. Andererseits ist metallisches Eisen ein stärkeres Reduktionsmittel als Ferroion, wenn das eine oder das andere bei der Umsetzung mit einem dritten Stoffe oxydiert wird. Wegen der Beweisführung dieser Verhältnisse muss auf die Abhandlungen von Luther [Z. f. physikalische Chemie **34**, 488 (1900) und **36**, 385 (1901)] verwiesen werden.

**165. Wertigkeit.** In den bisherigen Erörterungen ist der Begriff der Wertigkeit in etwas verschiedenem Sinne benutzt worden, indem einerseits von der Wertigkeit der Ionen, andererseits von der der Elemente in ihren Verbindungen gesprochen wurde.

Die Wertigkeit eines Ions wird durch die Zahl der positiven oder negativen Ladungen zum Ausdrucke gebracht. So sind beispielsweise: $Cl'$, $Br'$, $NO_3'$, $MnO_4'$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ einwertige, $SO_4''$, $CO_3''$, $MnO_4''$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ zweiwertige, $PO_4'''$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ dreiwertige und $Fe(CN)_6''''$, resp. $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ vierwertige Ionen. Die Theorie der chemischen Verbindungen, die einen Zusammenhang zwischen den Verbindungen der verschiedenen Elemente herzustellen sucht, erklärt die Beschränkungen, die hinsichtlich der Verhältnisse bestehen, in denen etwa zwei Elemente nach ihren Verbindungsgewichten zu chemischen Stoffen zusammentreten können, dadurch, dass sie den einzelnen Elementen bestimmte Wertigkeiten beilegt. Die Wertigkeiten haben die Bedeutung von dimensionslosen Zahlen. — Für chemische Verbindungen, die aus zwei Elementen bestehen, besteht dann zwischen den Wertigkeiten der Elemente einer Verbindung die Beziehung, dass das Produkt aus der Wertigkeit und der Zahl der Verbindungsgewichte des einen Elements gleich ist dem Produkte aus der Wertigkeit des anderen Elements und der Zahl der Verbindungsgewichte. Beispielsweise sind H, Cl, Na, K einwertige Elemente; O, S, Mg sind zweiwertig, N und P dreiwertig, C ist vierwertig. In den Fällen, dass eine Verbindung aus mehr als zwei Elementen besteht, scheinen die Verhältnisse allerdings weniger übersichtlich zu liegen. Indessen wird die Schwierigkeit beseitigt, wenn man gewissen Gruppen oder Radikalen, die häufig an die Stelle von Elementen treten, eine bestimmte Wertigkeit beilegt. So sind die Gruppen OH, $NH_4$, $NO_3$, $NO_2$ und CN einwertig, $SO_4$ und $CO_3$ zweiwertig. — Entsprechend gilt dann, dass die Produkte aus der Wertigkeit und der Zahl der Verbindungsgewichte der einzelnen Gruppen oder Elemente in jeder Verbindung gleich sind.

Die Anwendung des eben erwähnten Satzes auf die Verbindungen HCl, $H_2O$, $NH_3$, NaCl, $MgCl_2$, $CO_2$, $CH_4$, $NH_4Cl(NH_4)_2SO_4$ u. a. lässt erkennen, dass die Verhältnisse, in denen sich die verschiedenen Elemente oder Gruppen nach ihren Verbindungsgewichten verbinden, in der That ziemlichen Beschränkungen unterliegen, die durch die „Wertigkeit" geregelt werden.

Zur Behebung von Widersprüchen, die sich bei dem Versuche, jene Beziehung auf alle Verbindungen anzuwenden, zwischen dieser Annahme und den wirklichen Verhältnissen ergeben haben, hat man dann die Annahme in dem Sinne erweitert, dass die Wertigkeit der einzelnen Elemente nicht auf einen Wert beschränkt ist. So wird Stickstoff drei- und fünfwertig, Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenwertig angenommen, Schwefel zwei-, vier- und sechswertig.

Zwischen der W e r t i g k e i t  d e r  E l e m e n t e (mit Bezug auf deren Zahlen, so weit nicht früher davon Mitteilung gemacht worden ist, auf die Lehrbücher der Chemie verwiesen wird), die die Komponenten von zusammengesetzten Ionen bilden, und der W e r t i g k e i t  d e s  I o n s besteht nun ein weiterer Zusammenhang, der die Übersicht über die Verhältnisse erheblich erleichtert.

Nach dieser Regel bestimmt der Unterschied zwischen den Produkten der Wertigkeiten und der entsprechenden Zahl der Verbindungsgewichte der einzelnen Elemente des Ions die Wertigkeit des zusammengesetzten Ions.

Demnach kann natürlich auch — und das ist der in der Praxis häufiger entgegentretende Fall — nach der F o r m e l eines zusammengesetzten Ions die Wertigkeit eines der Elemente, die die Komponenten des Ions bilden, ermittelt werden, wenn nur die Wertigkeit des anderen Elements (oder auch Radikals) bekannt ist.

Speziell in dem Falle, der hier hauptsächlich in Frage kommt, dass das zusammengesetzte Ion Sauerstoff enthält, verfährt man, um die unbekannte Wertigkeit zu erfahren, so, dass man von dem Produkt für Sauerstoff die Ionenwertigkeit abzieht, wenn das zusammengesetzte Ionen ein Anion ist, resp. zu dem Produkt hinzuzählt, wenn das zusammengesetze Ion ein Kation ist. Dividiert man diese Differenz oder Summe durch die Zahl der Verbindungsgewichte des anderen Elements, die im Fomelgewicht des zusammengesetzten Ions enthalten sind, so erhält man die gesuchte Wertigkeit[1]). Durch folgende Beispiele wird dies verständlich werden. Ist beispielsweise nach der Wertigkeit des Mangans im Permanganation gefragt, so ergiebt sich nach obiger Regel:

$$\frac{4 \times 2 - 1}{1} = 7. \qquad (1)$$

Das Manganation $MnO_4''$ entspricht der sechswertigen Stufe, denn:

$$\frac{4 \times 2 - 2}{1} = 6. \qquad (2)$$

Welchen Wertigkeitsstufen des Chlors entsprechen die Ionen $ClO'$, $ClO_3'$ und $ClO_4'$, und welchen Wertigkeitsstufen des Schwefels die Ionen $SO_3''$, resp. $SO_4''$?

Beispiele, dass die zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Ionen Kationen sind, sind die Ionen $SbO^{\cdot}$ (46), $BiO^{\cdot}$ (37), und das Uranylion $UO_2^{\cdot\cdot}$ (vergl. den Abschnitt über Uran). Die Regel führt zu den Wertigkeiten drei für Antimon und Wismut und sechs für Uran, entsprechend der Thatsache, dass:

$$\frac{1 \times 2 + 1}{1} = 3, \qquad (3)$$

resp.

$$\frac{2 \times 2 + 2}{1} = 6 \text{ ist.} \qquad (4)$$

Die nähere Betrachtung der hier speziell für zusammengesetzte und zwar sauerstoffhaltige Ionen erörterten Beziehungen führt zu einigen interessanten Folgerungen. Schreibt man die Ausdrücke (1) und (3) so um, dass die Ionenwertigkeit sich als abgeleiteter Wert der Produkte aus den Wertigkeiten der Elemente und den Verbindungsgewichtsfaktoren ergiebt, so erhält man:

$$-7 + 8 = 1 \quad \text{und:} \quad -3 + 2 = -1.$$

Verändert man auf beiden Seiten die Vorzeichen, um zum Ausdrucke zu bringen, dass für das Permanganation die Ionenwertigkeit negativ, für das Antimonylion positiv ist, so führt dies auf eine etwas andere Formulierung der erwähnten Gesetzmässigkeit. — Danach ergiebt sich die Ionenwertigkeit als algebraische Summe der Produkte aus der Wertigkeit der einzelnen Elemente und der entsprechenden Verbindungsgewichtsfaktoren, wobei jedoch die Wertigkeit des Sauerstoffs eine negative Zahl ist.

Die Verhältnisse erfahren keine Abänderung, wenn das zusammengesetzte Ion Schwefel an Stelle von Sauerstoff[2]) enthält. Auch in anscheinend komplizierteren

---

[1]) Eine Ausnahme machen indessen die Anionen der oben (116, 138 u. 156) erwähnten „organischen Säuren“, was jedoch mit dem besonderen Verhalten des Kohlenstoffs zusammenhängt. Ein besonderer Fall liegt auch beim Thiosulfation (123) vor.

[2]) Dies trifft allerdings nicht ohne Einschränkung zu, aber doch in den Fällen, von denen in dem Buche die Rede ist.

Fällen führt das Verfahren zum Ziele. So kann man beispielsweise für das komplexe Ion $Fe(CN)_6'''$ (148) der obigen Regel gemäss, da:

$$\frac{6 \times 1 - 3}{1} = 3$$

ist, ableiten, dass es der dreiwertigen Stufe des Eisens entspricht. Als bekannt wird hierbei die Wertigkeit der Cyangruppe (gemäss der Zusammensetzung des Cyanwasserstoffs) gleich eins eingeführt. Durch Umformung ergiebt sich die Ionenwertigkeit:

$$3 - 6 = -3$$

als algebraische Summe, wenn die Wertigkeit der Cyangruppe gleich $-1$ gesetzt wird.

Die soeben angestellten Betrachtungen lassen sich wörtlich auf das Kobaltinitrition (83) anwenden. Die Wertigkeit der Nitrogruppe ist entsprechend der Zusammensetzung der salpetrigen Säure gleich eins eingeführt. Es stellt sich heraus, dass der Summensatz die Wertigkeit der Nitrogruppe gleich $-1$ ergiebt.

Es ist bemerkenswert, dass die Elemente oder Gruppen (Radikale), für deren Wertigkeit sich auf diese Weise negative Zahlen ergeben, auch negative Ionen bilden. Doch darf die Regel nicht umgekehrt werden. Versucht man dies, so stösst man auf Widersprüche, deren Beseitigung zwar nicht undurchführbar ist, die aber den Rahmen des Buchs überschreitet.

# Vollständige Analyse eines gegebenen Gegenstands.

## Vorprüfung.

**166. Allgemeines.** In den beiden voraufgehenden Teilen sind die Methoden und die theoretischen Grundlagen für die Kennzeichnung der in einer Lösung vorhandenen Kationen und Anionen behandelt worden. Die Frage, auf welche Weise die zu diesem Zwecke benötigten Lösungen von gegebenen Objekten herzustellen sind, wurde zunächst offen gelassen. Auf diese Seite der Aufgabe soll im folgenden Teile eingegangen werden.

In dem Falle, dass es sich um die vollständige Analyse eines Gegenstands handelt, wird mit einem kleineren Teile eine sogenannte Vorprüfung ausgeführt, die den Zweck hat, Anhaltspunkte für die vorliegenden Kombinationen der Bestandteile zu geben, wie auch gewisse Bestandteile unmittelbar zu kennzeichnen. Die Erscheinungen bei den mit der angedeuteten Absicht eingeleiteten Vorgängen lassen sich nicht so sicher angeben, wie die Reaktionen auf das eine oder das andere Kation, vielmehr ist für die Beurteilung der Ergebnisse die Gesamtheit der Erscheinungen heranzuziehen. Zur Erleichterung der Erlernung dieser Thätigkeit sind die für gewisse Verbindungen oder Bestandteile charakteristischen Erscheinungen in den folgenden Abschnitten tabellarisch zusammengestellt. Die Vorprüfung erstreckt sich auf die Feststellung des Verhaltens der Gegenstände:

1. im Glühröhrchen,
2. auf der Kohle, resp. bei der Reduktion mit Natrium,
3. in der Phosphorsalz-, resp. Boraxperle,
4. in der Flamme des Bunsenbrenners,
5. gegenüber Säuren,
6. gegenüber Wasser und Säuren als Lösungsmittel.

Ausser diesen Reaktionen werden natürlich auch andere unmittelbar sich darbietende Eigenschaften, wie Geruch und Farbe, zur Vervollständigung der Ergebnisse herangezogen.

Wenn eine einheitliche Flüssigkeit zur Analyse vorliegt, so wird ein Teil auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und mit dem Rückstande werden die Vorversuche ausgeführt.

**167. Zerkleinerung grobkörniger Gegenstände.** Feste grobkörnige Gegenstände müssen vor der Bearbeitung zerkleinert werden. Bei

sehr harten Gegenständen, wie Gesteinen, ist besonders auf das Material, das zur Auflösung verwendet wird, grössere Sorgfalt zu verwenden.

Um Fehlern, die daraus erwachsen, dass Gesteine meistens Gemenge von Stoffen verschiedener Härte sind, die also auch besonders bei ungenügendem Zerreiben ungleichmässig zerkleinert werden, vorzubeugen, wird das zerkleinerte Material auf den Erfolg des Zerreibens durch mechanische Trennung der feineren Teile von den gröberen geprüft. Die gröberen werden so lange erneuter Zerkleinerung unterworfen, bis die ganze in Arbeit genommene Menge einen bestimmten durchschnittlichen Feinheitsgrad erlangt hat.

Die Trennung wird mit Hilfe eines Siebes bewirkt, das man in einfacher Weise durch Überbinden eines weithalsigen, mit einem Rande versehenen Glases mit Leinwand von geeigneter Feinheit herstellt. Das Pulver, welches „gebeutelt" werden soll, wird auf die Leinwand gebracht und dann mit Gummistoff überbunden. Durch Aufschlagen mit einem geeigneten nicht zu harten Gegenstande wird die Trennung der gröberen und feineren Teile wirksam befördert. Die auf der Leinwand verbleibenden gröberen Körner werden, wie schon erwähnt, von neuem zerrieben und gebeutelt.

**168. Versuche im Glühröhrchen.** Die praktische Ausführung ist schon an einer früheren Stelle (**35**) erwähnt worden. Die Röhrchen werden in geneigter Lage gehalten, was den Vorteil bietet, dass gewisse Erscheinungen deutlicher hervortreten. Die Veränderungen, die am häufigsten eintreten, sind die folgenden:

A. Abgabe von Wasser: Deutet auf die Gegenwart von krystallwasserhaltigen Salzen; bisweilen findet gleichzeitig Änderung der Farbe oder ein knisterndes Geräusch (Chloride der Alkalien) infolge Zersprengen der Krystalle statt. Häufig tritt Schmelzen der Salze (Alkalien) — übrigens auch ohne Abgabe von Wasser — ein.

B. Bildung eines Sublimats, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es leicht von einer Stelle zu einer anderen durch Erwärmen gebracht werden kann[1]).

---

[1]) Das Verständnis dieser Erscheinung ergiebt sich nach dem Wattschen Prinzip. Nach diesem begiebt sich ein verdampfbarer Stoff von den heisseren Stellen an die kälteste, wenn in einem abgeschlossenen Raume Temperaturverschiedenheiten bestehen. Dies ist eine Folge von der Verschiedenheit des Dampfdrucks des dampfbildenden Stoffs bei verschiedenen Temperaturen in dem Sinne, dass höheren Temperaturen höhere Drucke entsprechen. In demselben Raume können nun verschiedene Drucke nicht gleichzeitig bestehen, sie gleichen sich vielmehr freiwillig aus, indem der Dampf den Ort aufsucht, bei welchem

Ein weisses Sublimat deutet auf:

Ammonsalze (der Dampf riecht nach Ammoniak), Arsen- und Antimontrioxyd, Quecksilbersalze. Ein von Quecksilbersalzen herrührendes Sublimat kann von einem Sublimat von $As_2O_3$ oder $Sb_2O_3$ dadurch unterschieden werden, dass es beim Erhitzen mit Natriumkarbonat zufolge der Umsetzung:

$$HgCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + HgO + CO_2$$

bei nicht zu starkem Erwärmen ein rotes Sublimat von Quecksilberoxyd giebt.

Ein gelbes Sublimat geben Arsentrisulfid, Quecksilberverbindungen. Bisweilen — wenn das Sublimat $HgJ_2$ ist — zeigt dasselbe die Eigentümlichkeit, dass es beim Berühren mit einem festen Gegenstande von dem Berührungspunkte aus rot[1]) wird. Schwefel, der sich besonders bei rascher Sublimation in Form rotbrauner Tröpfchen absetzt, rührt von der Zersetzung von Polysulfiden oder anderen Schwefelverbindungen her.

Ein graues bis dunkles Sublimat geben: Quecksilberverbindungen (fein verteiltes Quecksilber) Arsenverbindungen, — einen Spiegel von Arsen bei Gegenwart reduzierender Stoffe; Jodide bei Gegenwart oxydierender Stoffe, Jod, durch Farbe und Geruch zu erkennen.

C. Änderung der Farbe ist bisweilen eine Folge des Übergangs von Schwermetallsalzen (Nitraten) in Oxyde oder in anderen Fällen eine rein physikalische Erscheinung.

Mit Erhöhung der Temperatur ändert sich das Absorptionsvermögen gefärbter Stoffe für Licht, deren Absorptionsgebiet in dem Teile des Spektrums mit kleineren Wellenlängen liegt, in dem Sinne, dass ein Stoff bei höherer Temperatur Wellen grösserer Länge absorbiert. Ein gelber Stoff wird beim Erhitzen häufig rot (Chromate) ein weisser gelb (ZnO) (vergl. G. L. 614. 631).

---

der Druck am niedrigsten ist (d. h. die kälteste Stelle) und sich dort kondensiert. Dies findet so lange statt, bis im ganzen Raume der Druck gleich ist, bis also aller fester Stoff von den heisseren Stellen verschwunden ist. Die Bedingung der Abgeschlossenheit ist zwar hier nicht erfüllt, aber infolge der durch die Länge des Rohrs bedingten Verlangsamung des Austausches zwischen Rohrinhalt und der Umgebung besteht immerhin Annäherung an diese Bedingung.

[1]) Dies ist eine Folge des Umstands, dass $HgJ_2$ zwei Modifikationen bildet, eine gelbe und eine rote, von denen die erstere gegenüber der anderen unterhalb 126° unbeständig ist (vergl. G. L. 674). Das intermediäre Auftreten der gelben Modifikation ist ein Beispiel für das Ostwaldsche Gesetz der Reaktionsstufen (159).

Organische Verbindungen werden häufig braun oder scheiden Kohlenstoff ab (D).

D. Abgabe von flüchtigen Zersetzungsprodukten.

Sauerstoff aus Superoxyden, Quecksilberoxyd, Nitraten, Chloraten u. a.

Kohlendioxyd aus Karbonaten und Oxalaten — trübt einen mit Barytwasser befeuchteten Stab;

Kohlenoxyd aus Oxalaten und anderen organischen Verbindungen — brennt mit blauer Flamme;

Saure Dämpfe, welche blaues, angefeuchtetes Lackmuspapier röten, z. B.:

Schwefeltrioxyd durch Zersetzung von Sulfaten der Schwermetalle,

Schwefeldioxyd aus Schwefelverbindungen (Sulfiden) bei Zutritt von Luft,

Stickstoffdioxyd aus Nitraten.

Brom aus Bromiden bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, (letzteres unterscheidet sich von Stickstoffdioxyd dadurch, dass es Stärkepapier gelb färbt);

Violette Dämpfe von Jod (vergl. B);

Cyan (Vorsicht!) aus Cyaniden — Cyan verbrennt mit pfirsichblütroter Flamme;

Geruch nach Knoblauch (Vorsicht!) deutet auf Arsenverbindungen (**44**);

Ammoniak aus Ammonsalzen (B) oder Cyaniden;

Empyreumatische Dämpfe (C) von organischen Verbindungen.

**169. Verhalten auf der Kohle.** Die Versuche werden mit einem Gemische von etwa einem Gewichtsteile des festen Gegenstands mit etwa zwei Gewichtsteilen wasserfreier Soda angestellt. Das Erhitzen geschieht nach Abschnitt **39** in der Reduktionsflamme[1]). Die Anwendung von Soda ist entbehrlich, wenn Oxyde oder leicht zersetzbare Karbonate vorliegen (vergl. **39,** Fussnote).

Beim Erhitzen in der Reduktionsflamme werden die Verbindungen der Mehrzahl der Metalle reduziert. Leicht flüchtige Metalle (Blei, Wismut, Arsen, Zink, Kadmium) verdampfen ziemlich leicht,

---

[1]) Als wirksames Reduktionsmittel wird bisweilen Kaliumcyanid benutzt (vergl. Abschnitt 48). Vorsicht! Abzug!

so dass namentlich von den drei letzteren nur schwierig ein Metallkorn erhalten wird. Die Metallkörner, die man auf diese Weise erhält, sind meistens sehr klein und entziehen sich daher leicht der Beobachtung. Der ganze Inhalt der Höhlung wird deshalb aus der Kohle ausgeschnitten, in einem Mörser zerrieben, mit Wasser übergossen und die leichten Kohleteilchen, die sich schwer benetzen und auf dem Wasser schwimmen, von den Metallkörnern durch Abgiessen getrennt.

Die heissen Dämpfe einiger Metalle verbrennen bei Berührung mit Luftsauerstoff, und die gebildeten Oxyde setzen sich an kälteren Stellen als Beschlag nieder, dessen Färbung ebenfalls gewisse Anhaltspunkte für die Natur der vorhandenen metallischen Bestandteile abgiebt. — Arsen verdichtet sich — zum Teil, auch ohne zu verbrennen, was an dem Knoblauchgeruche, der der dabei entstehenden Modifikation eigentümlich ist, zu erkennen ist.

Als Kennzeichen für die Metalle kommt besonders noch das Verhalten der Metallkörner beim Drücken mit einem harten Körper, z. B. dem Pistille, im Mörser in Betracht. Duktile Metallkörner werden dadurch platt gedrückt, ohne zu zerspringen, spröde zerspringen dabei.

A. Die wichtigsten Kennzeichen für die reduzierbaren metallischen Bestandteile sind somit die Farbe des Beschlags und die des Metallkorns, sowie das Verhalten des letzteren gegen Druck.

Metallkörner ohne Beschlag können sein:

Gold, gelb, duktil;
Silber, weiss, duktil;
Zinn, weiss, duktil, schmelzbar;
Kupfer, rote Massen,
Platin, Kobalt, Nickel, Eisen bilden graue Metallmassen; die letzten drei sind magnetisch.

Metallkörner mit Beschlag können sein:

Antimon, weiss, spröde, Beschlag weiss;
Wismut, spröde, Beschlag braungelb;
Blei, weiss, duktil, Beschlag gelb.

Beschlag ohne Metallkorn deutet auf Verbindungen folgender Metalle:

Arsen, weiss (Knoblauchgeruch);
Kadmium, braun;
Zink, weiss, in der Hitze gelb (168. C.)

B. Grün[1]), resp. gelb gefärbte Schmelzen deuten auf Manganate, resp. Chromate oder Schwefelverbindungen.

Da die Färbung der Schmelze selten so deutlich ist, dass man darauf die Kennzeichnung von Schwefelverbindungen gründen könnte, bringt man einen Teil der aus der Höhlung geschnittenen und zerkleinerten Schmelze auf eine blanke Silbermünze und befeuchtet dieselbe mit Wasser. Bei Gegenwart von Schwefelverbindungen in dem ursprünglichen Gegenstande entsteht dann ein schwarzer Fleck von Silbersulfid[2]).

Die Bildung des Silbersulfids erklärt sich so, dass beim Schmelzen von Stoffen, die Schwefel enthalten (beispielsweise von Sulfaten), mit Soda in der Reduktionsflamme Natriumsulfid entsteht. Schematisch ausgedrückt, finden die Vorgänge:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaO + CO_2, \quad (1)$$
$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO \quad (2)$$

statt. Sulfide wie auch Schwefelwasserstoff erzeugen nun auf metallischem Silber infolge der Reaktion:

$$2Ag^{\cdot} + S'' = Ag_2S, \quad (3)$$

resp. unter Hervorhebung der unmittelbaren Beteiligung von Luftsauerstoff:

$$2Ag + S'' + O + H_2O = Ag_2S + 2OH' \quad (4)$$

einen dunklen Überzug von Silbersulfid[3]). Die Entstehung von Silberion, dessen Beteiligung an der Bildung des Silbersulfids in dem Schema 3 zum Ausdrucke kommt, beruht darauf, dass die Silbermünzen oberflächlich zum Teil oxydiert sind. Das Silberoxyd liefert beim Befeuchten mit Wasser, in dem es etwas löslich ist, das Silberion.

Diese Auffassung giebt gleichzeitig den Hinweis für das Verständnis der Erscheinung, dass bei Gegenwart von Jodiden die Probe auf Schwefelverbindungen unbestimmt ist, wenn nicht blanke Silbermünzen angewendet werden, insofern dann auch ein schwarzer Fleck auftritt, der aber kein Silbersulfid ist. Die Bemühungen um Aufklärung der Reaktion zwischen Jodion und Silber haben ergeben, dass ein schwarzer Fleck nur dann entsteht, wenn die Oberfläche des Silbers vor dem Versuche nicht gereinigt worden ist. Gereinigte Silberflächen lassen dagegen einen wenig auffälligen weissen Überzug von Silberjodid erkennen. Diese letztere Erscheinung ist eine Folge der Oxydation der Silberoberfläche bei Berührung mit Wasser; die Schwärzung bei unmittelbarer Anwendung der im Umlaufe befindlichen Münzen erfolgt vermutlich durch Reduktion des Silberjodids durch die organischen Verunreinigungen (Fett), die im Verkehre auf eine Silbermünze gelangen.

---

[1]) Grüne, nicht schmelzbare Massen deuten auf Chromsalze.

[2]) Diese Probe führt die Bezeichnung „Heparreaktion" auf Grund der Thatsache, dass ein Gemisch von Alkalisulfiden, welches Schwefelleber (Hepar sulfuris) genannt wird, dieselbe Reaktion zeigt.

[3]) Einen Anlass zu Täuschungen bietet der Umstand, dass Leuchtgas bisweilen so viel Schwefelwasserstoff enthält, dass durch die Verwendung desselben als Wärmequelle eine Reaktion eintritt. In zweifelhaften Fällen ist es daher ratsam, die Probe mit einer Stearinkerze an Stelle des Leuchtgases zur Erzeugung der Reduktionsflamme zu wiederholen.

C. Weisse ungeschmolzene Massen deuten auf Verbindungen der alkalischen Erden, des Magnesiums und Aluminiums. Beim Erhitzen in der Oxydationsflamme nach Befeuchten mit einer Lösung von Kobaltnitrat wird die Masse grau, fleischfarben oder blau, wenn es sich um Verbindungen der alkalischen Erden, des Magnesiums oder des Aluminiums handelt[1]). — Arseniate, Borate, Phosphate und Silikate geben beim Glühen mit Kobaltnitratlösung auch blaue, aber zum Teil schmelzbare Massen.

**170. Reduktionsversuche nach der Hempelschen[2]) Methode.** Nach diesem Verfahren gelingen die Reduktionsversuche erheblich leichter und rascher als mit dem Lötrohre, dagegen erhält man dabei nicht die charakteristischen Oxydbeschläge. Die Reduktion wird nach dieser Methode durch Natrium, Magnesium oder Aluminium bewirkt.

Um mit metallischem Natrium eine Reduktionsprobe auszuführen, wird ein Stück Natrium etwa von der Grösse eines Würfels von 1—1·5 mm Kantenlänge (mit allseitig frischen Schnittflächen) auf einem Stücke Filtrierpapier von etwa 4 qcm Fläche mit Hilfe eines vorher in Petroleum getauchten Messers oder noch besser mit dem Griffe eines Hornlöffels breit gestrichen, so dass es etwa Papierstärke hat. Auf das Natrium wird etwas von der trocknen (! s. w. u.) Substanz gebracht, das Papier und die Natriumscheibe werden in der Mitte zusammengebrochen und zu einem Cylinderchen gerollt, so dass das Natrium mit einer doppelten Lage Papier bedeckt ist. Der Überschuss des Papiers wird dann abgeschnitten und das Röllchen mit dünnem Eisendrahte, wie er zum Binden von Blumen benutzt wird, umwickelt, so dass eine Spirale mit ziemlich engen Windungen entsteht.

Das Röllchen wird an der einen Seite an einem „leuchtenden" Bunsenbrenner angezündet; die alsbald eintretende Reaktion vollzieht sich unter Feuererscheinung in wenigen Augenblicken, jedoch ohne dass Verspritzen von Natrium stattfindet, wenn man eine hinreichend dünne Schicht davon angewendet hat. — Nach Beendigung der Reaktion wird die Spirale zur Vermeidung der Oxydation in das Innere der Flamme und allmählich in das Innere des

[1]) Hinsichtlich dieser Erscheinung besteht Unsicherheit, ob die Farbe bestimmt zusammengesetzten Verbindungen oder festen Lösungen zwischen den Oxyden zukommt. Als feste Lösungen werden solche Stoffe bezeichnet, deren Komponenten nicht in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnisse stehen (s. Ostwald, Grundriss d. allg. Chemie, 3. Aufl., S. 231).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**. 24 (1898).

Brennerrohrs gebracht, wo sie bald vollständig abkühlt. Zur weiteren Untersuchung des Glühprodukts wird der Eisendraht abgewickelt, die zurückbleibende Masse in einen Achatmörser gebracht und mit Wasser befeuchtet. Die Flüssigkeit zeigt deutlich alkalische Reaktion von dem gebildeten Natriumhydroxyd.

Bei Zusatz von Salzsäure tritt, wenn Schwefelverbindungen vorlagen, Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein, der leicht mit Bleipapier oder schon durch den Geruch gekennzeichnet werden kann. Aus diesem Grunde eignet sich die Probe auch besonders zur Prüfung auf Schwefelverbindungen. — Die Verbindungen reduzierbarer Metalle geben Metallkörner, die ausgelesen und durch ihr physikalisches und chemisches Verhalten (beispielsweise beim Auflösen in Salpetersäure durch die Reaktionen der Lösung) näher gekennzeichnet werden können (vergl. vorhergehenden Abschnitt).

Borate oder Silikate werden zu Bor, resp. Silicium reduziert, die in Säuren nicht löslich sind, und auf die man prüft, indem man den unlöslichen Teil abfiltriert und nach Auswaschen auf einem Platinbleche bei Zutritt von Luft erhitzt. Die von dem Filtrierpapiere herrührende Kohle verbrennt zu Kohlendioxyd, Bor unvollständig zu $B_2O_3$, Silicium zu $SiO_2$. Das Oxyd des Bors ist schmelzbar.

Um besonders bei in Wasser schwer löslichen Verbindungen mit diesem Versuche die Prüfung auf metallische Bestandteile, deren Salze unter Aussendung von Licht bestimmter Farbe flüchtig sind (K, Na, Li), zu verbinden, wendet man Magnesium oder Aluminium an Stelle von Natrium zur Reduktion an. Das gepulverte Metall wird zu diesem Zwecke mit dem vorliegenden Gegenstande auf Filtrierpapier gemischt und wie oben beschrieben aufgerollt und behandelt. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Ein Tropfen davon wird am Platinöhre aufgenommen, die Flüssigkeit durch Annähern an eine Bunsenflamme verdampft und der Rückstand zum Glühen erhitzt (vergl. Abschnitt **106**). Aus diesem Grunde sind diese Versuche besonders mit Bezug auf die Entscheidung der weiter unten (**190**) zu erörternden Frage sehr wichtig, ob ein Silikat Alkalien enthält, oder nicht. Über eine weitere Anwendung der Methode vergl. Abschnitt **191**.

Für die Anstellung der Versuche mit Natrium sei noch besonders darauf hingewiesen, dass die Objekte vor dem Versuche am besten durch Erhitzen auf dem Platinbleche zu trocknen sind. Krystallwasserhaltige Salze reagieren bisweilen mit dem Natrium so heftig, dass Entzündung beim Aufrollen eintritt.

Das metallische Natrium wird zweckmässig nicht unter Petroleum, sondern in einer luftdicht verschliessbaren Glasröhre aufbewahrt.

**171. Prüfung in der Phosphorsalz- und Boraxperle.** Unter Hinweis auf die schon oben (**65**) beschriebene Ausführung der Versuche soll hier nur eine Zusammenstellung des in den einzelnen Abschnitten schon erwähnten Verhaltens der verschiedenen metallischen Bestandteile folgen.

| Farbe der | **Phosphorsalzperle,** nach Erhitzen in der | | resp. der **Boraxperle** nach Erhitzen in der | |
|---|---|---|---|---|
| | Oxydations-, | resp. Reduktionsflamme | Oxydations-, | resp. Reduktionsflamme |
| **farblos** | Die meisten farblosen Salze. $SiO_2$[1]) (Skelett) | $SiO_2$, Cu[4]) Mn. | $SiO_2$ | $SiO_2$, Mn, Cu. |
| **Grau** | — | Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni. | — | Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni. |
| **Rot** | Fe[2]), Ni. | Fe, Cu[5]). | Fe, Ni. | Cu. |
| **Gelb** | Fe, Ag[2]), Ni. | Fe. | Fe, Ag, Ni. | — |
| **Grün** | Cr, Cu[3]). | — | Cr, Cu. | Cr, Fe. |
| **Blau** | Co, Cu[3]). | Co. | Co, Cu. | Co. |
| **Violett** | Mn. | — | Mn- u. Co-haltiges Ni. | — |

**172. Flammenreaktionen.** Über die Ausführung der Versuche vergl. Abschnitt **106.**

Es wird ausgesandt:

Gelbes Licht von flüchtigen Natriumverbindungen,
Rotgelbes „ „ „ Calciumverbindungen
Rotes „ „ „ Strontium- u. Lithiumverbindungen,

[1]) Siliciumdioxyd löst sich sehr wenig in Alkalimetaphosphat, etwas reichlicher in Alkalimetaborat. Die nicht gelöste Kieselsäure macht sich durch unvollkommene Durchsichtigkeit der Perle geltend (Kieselskelett).

[2]) Die Farbe der Eisenperle und Silberperle blasst beim Abkühlen ab.

[3]) Die Kupferperle sieht heiss grün, nach Abkühlen blau aus. Es ist jedoch zu beachten, dass die hier angegebenen Erscheinungen sich nicht unerheblich mit der Konzentration des gelösten Salzes verändern.

[4]) Dies tritt bei Reduktion der Kuprisalze zu Kuprosalzen ein.

[5]) Die Reduktion des Kupfers gelingt leichter mit Hilfe eines Blättchens Zinnfolie, das man an der heissen Perle so befestigt, dass es möglichst nicht mit dem Platindrahte in Berührung kommt, da Zinn mit Platin eine in der Bunsenflamme schmelzende Legierung bildet.

| | |
|---|---|
| Blauviolettes Licht von flüchtigen | Kaliumverbindungen, |
| Grünes „ „ „ | Baryumverbindungen, Borsäure, |
| Fahlblaues „ „ „ | Blei-, Arsen- und Antimonverbindungen. |

Für die genauere Betrachtung der Flammenfärbungen erweisen sich kleine Taschenspektroskope sehr nützlich. Die für die einzelnen Bestandteile charakteristischen Linien sind auf der Spektraltafel am Schlusse des Buches angegeben.

**173. Vorprüfung auf Säuren.** Durch diese Versuche wird speziell eine Orientierung über die Natur der vorhandenen nichtmetallischen Bestandteile bezweckt. Die Versuche erstrecken sich auf das Verhalten des Gegenstands (gegebenenfalls der Lösung) gegen verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure und gegen ein Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure.

Bei Beurteilung der Ergebnisse dieser Vorprüfung ist zu beachten, dass die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Erscheinungen besonders bei schwer löslichen festen Stoffen erheblich abgeschwächt eintreten. Demgemäss ist durch das Ausbleiben eines bestimmten Vorgangs die Abwesenheit des betreffenden Bestandteils nicht erwiesen. Die sichere Entscheidung ist in entsprechenden Fällen erst auf Grund der im zweiten Teile beschriebenen speziellen Prüfung auf Anionen zu treffen.

**174. Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure.** Beim Übergiessen des Gegenstands mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure erfolgt Entwickelung von:

| | | |
|---|---|---|
| farblosem Gas (unter Aufbrausen), welches Barytwasser trübt | $CO_2$ (aus Karbonaten): | geruchlos (**137**), |
| | HCN (aus Cyaniden): | riecht nach bitteren Mandeln (vgl. **146**) |
| | $SO_2$ (aus Sulfiten oder Thiosulfaten bei gleichzeitiger Abscheidung von S): | riecht stechend; charakteristisch ist das Verhalten zu Jodsäurestärkepapier (**121**). |
| braunen Dämpfen | (Gemenge von NO, $NO_2$, $N_2O_4$) aus Nitriten, | |
| Schwefelwasserstoff | (Bleipapier wird braun gefärbt) aus Sulfiden, | |
| von Essigsäure | (am Geruche zu erkennen) aus Acetaten, | |
| unterchloriger Säure | (Jodkaliumstärkepapier wird gebläut) aus Hypochloriten (**151**), | |
| Sauerstoff | aus Superoxyden der Alkalien und der alkalischen Erden. | |

Der Umstand, dass ausser Karbonaten auch Cyanide und Sulfite beim Übergiessen mit verdünnter Schwefelsäure Gase entwickeln, die Barytwasser trüben, bringt es mit sich, dass vielfach Cyanide oder Sulfite für Karbonate angesehen werden. In den Fällen, dass Cyanide oder Sulfite, die durch die oben angegebenen Eigenschaften leicht gekennzeichnet werden können, vorliegen, kommt es daher darauf an, Kohlendioxyd noch besonders nachzuweisen.

Um Karbonate von Sulfiten zu unterscheiden, macht man von dem Unterschiede in der Stärke der entsprechenden Säuren Gebrauch, der es bedingt, dass Karbonate durch eine mittelstarke Säure wie Essigsäure unter Aufbrausen zersetzt werden, Sulfite erheblich langsamer. Sehr schwer lösliche Karbonate, auf die Essigsäure ohne merkliche Einwirkung ist, zersetzt man zweckmässig durch Erwärmen mit einer frisch bereiteten Lösung von karbonatfreiem Alkalihydroxyd[1]). (Man prüfe vorher auf $CO_2$!.) Schema?

Von dem hierbei ungelöst bleibenden Teile wird abfiltriert und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. War das gegebene Objekt ein Karbonat, so tritt eine deutlich erkennbare Gasentwickelung unter Aufbrausen ein.

Häufiger ist der Fall, dass Karbonate und Cyanide verwechselt werden. Zur Unterscheidung benutzt man das Verhalten der meisten Cyanide, beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd unter Beteiligung von Wasser Quecksilbercyanid und das entsprechende Hydroxyd zu bilden (vergl. Abschnitt **181**). Der schematische Ausdruck ist z. B. für das komplexe Kaliumnickelcyanid:

$$K_2Ni(CN)_4 + 2[HgO] + 2H_2O = [Ni(OH)_2] + 2KOH + 2Hg(CN)_2.$$

Lösliche Karbonate gehen bei dieser Operation in Lösung, unlösliche werden mehr oder weniger vollständig zersetzt unter Bildung des betreffenden schwer löslichen Hydroxyds. Grössere Sicherheit für die vollständigere Zersetzung der letzteren (d. h. für die Überführung des Karbonats in das Hydroxyd unter Bildung von Karbonation, Gleichung?) ohne Verlust an $CO_2$ gewährt ein Zusatz von etwas (kohlensäurefreier!) Alkalilauge[1]), ohne dass dadurch die oben angedeutete Umwandlung des Cyanids in das durch Säuren äusserst schwer zersetzliche Quecksilbercyanid erheblich eingeschränkt würde.

Das Kennzeichen für die Gegenwart eines Karbonats, wenn gleichzeitig ein Cyanid vorliegt, besteht somit darin, dass die Lösung, — die man erhält, wenn man etwas von dem Objekte mit Quecksilberoxyd und Wasser (unter Zusatz von etwas Alkalilauge) erhitzt, bis kein weiterer Verbrauch von Quecksilberoxyd mehr erfolgt, und vom Rückstande abfiltriert, — beim Ansäuern mit Essigsäure eine deutlich sichtbare Gasentwickelung giebt.

Es erübrigt wohl hervorzuheben, dass durch Absorption des Kohlendioxyds der Luft leicht Verwechselungen eintreten können. Man hat daher den Zutritt der Luft möglichst einzuschränken. Dies geschieht durch Bedecken des Kölbchens, in dem man das Erhitzen vornimmt, mit einem Uhrglase. Das Filtrieren wird aus demselben Grunde ohne Verzug ausgeführt, nachdem man das bedeckte Kölbchen hat etwas abkühlen lassen.

Von dieser Reaktion sind nur solche Cyanide ausgeschlossen, die mit HgO

---

[1]) Diese stellt man zu dem Zwecke durch Auflösen von reinem Kaliumhydroxyd her. Die Lösung prüft man auf Karbonation, indem man eine Probe mit Essigsäure ansäuert. Enthält die Lösung $CO_3''$, so tritt eine mehr oder weniger auffällige Gasentwickelung ein.

nicht in dem angedeuteten Sinne reagieren. Doch ist für diese die Kennzeichnung der Karbonate auf diesem Wege überflüssig, da sie mit verdünnter Schwefelsäure auch nur sehr langsam reagieren, wodurch die Verwechselung mit Karbonaten ausgeschlossen ist.

Eine grosse Empfindlichkeit ist diesen Proben ohne Komplikation der Ausführung allerdings nicht beizumessen, indessen leisten sie doch so viel, dass man sich vor gröberen Täuschungen schützen kann.

**175. Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.** Konzentrierte Schwefelsäure giebt die im vorigen Abschnitte angegebenen Reaktionen entsprechend ihrer kräftigeren Wirkung erheblich stärker.

Um speziell die unterschiedlichen Wirkungen gegenüber verdünnter Schwefelsäure kennen zu lernen, wird zu einer geringen Menge tropfenweise verdünnte Schwefelsäure gegeben, bis keine wahrnehmbare Einwirkung mehr stattfindet, und dann dazu einige ccm konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei findet meist eine ziemlich erhebliche Wärmeentwickelung statt, die eine Wärmezufuhr von aussen überflüssig macht.

Es werden abgegeben:

Stechend riechende, farblose Dämpfe:

Chlorwasserstoff von Chloriden: giebt eine weisse Abscheidung von AgCl an einem mit Silbernitrat befeuchteten Glasstabe.

Fluorwasserstoff von Fluoriden: giebt an einem mit Wasser befeuchteten Glasstabe eine weisse Abscheidung von Kieselsäure (**117**).

Schweflige Säure von Sulfiten oder Thiosulfaten: bläut Jodsäurestärkepapier[1]) (s. jedoch Abschnitt **121** und Fussnote).

Essigsäure von Acetaten.

Schwefelwasserstoff von Sulfiden.

---

[1]) Ziemlich häufig wird nur aus der Thatsache, dass die beim Erhitzen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure entweichenden Dämpfe stechend riechen, resp. die für $SO_2$ charakteristische Reaktion mit Jodsäurestärkepapier geben, fälschlicherweise auf Chloride, resp. Sulfite geschlossen. Der stechende Geruch ist dem von der Schwefelsäure beim Erwärmen abgegebenen Trioxyd eigentümlich. Das Schwefeldioxyd tritt infolge Reduktion durch einen Bestandteil des Gegenstands auf.

Die unzweideutige Reaktion auf Chloride ist die weisse Abscheidung von AgCl an einem mit Silbernitrat befeuchteten Glasstabe, welcher mit den entweichenden Dämpfen in Berührung gebracht wird. (Bromide, resp. Jodide geben gleichzeitig Dämpfe von Brom, resp. Jod.) Sulfite entwickeln auch schon mit verdünnter Schwefelsäure Schwefeldioxyd.

Gelbgrünes Chlor (bläut Jodkaliumstärkepapier) von Chloriden, bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln.

Gelbes Chlordioxyd, $ClO_2$ (explodiert beim Erwärmen) Vorsicht! von Chloraten.

Gelbe Dämpfe, welche Stärkepapier gelb färben, Brom (neben HBr), von Bromiden.

Violette Dämpfe: Jod (neben HJ) von Jodiden.

Braune Dämpfe: $N_2O_4$, resp. $NO_2$ von Nitraten, resp. $CrO_2Cl_2$ (**141**) von Chloriden bei Gegenwart von Chromaten.

Sauerstoff von Chromaten, Permanganaten (Vorsicht!), Superoxyden.

Kohlendioxyd von Oxalaten.

Kohlenoxyd (brennt beim Anzünden mit blauer Flamme) von Oxalaten, Tartraten, Cyaniden.

Die Prüfung mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure (zu gleichen Teilen) betrifft die Frage, ob Acetate vorliegen (vergl. Abschnitt **156**).

Ein anderer Teil des Gegenstands wird nach Abschnitt (**135**) auf Borate geprüft.

**176. Verhalten gegen Lösungsmittel.** Die Versuche haben den Zweck, gewisse Andeutungen über den bei der Auflösung des Gegenstands zur Analyse auf Kationen und Anionen einzuschlagenden Weg zu erlangen.

Eine geringe Menge des Objekts wird zunächst mit Wasser erwärmt. Bei vollständiger Lösung erledigen sich die weiteren Proben, bei unvollständiger (die jedoch nicht in der unzureichenden Menge des Wassers ihren Grund haben darf) wird von dem nicht gelösten Teile abfiltriert, und einige Tropfen des Filtrats werden auf einem Platinbleche verdampft. Um hierbei Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, erwärmt man nicht unmittelbar über der Flamme, sondern legt das Platinblech auf ein Asbestdrahtnetz. Indessen hat man auch dann noch die Grösse der Flamme entsprechend zu regeln.

Wenn der Gegenstand erhebliche Mengen von Stoffen enthält, die in Wasser löslich sind, so bleibt dabei ein deutlich erkennbarer Rückstand.

Um sich davon zu überzeugen, dass die unvollständige Lösung durch Wasser nicht durch die Anwendung einer unzureichenden Menge des letzteren bedingt ist, giesst man die zunächst erhaltene Lösung von dem Rückstande ab und sieht zu, ob bei einem erneuten Lösungsversuche eine entsprechende Abnahme des Rückstands eintritt.

Der in Wasser nicht lösliche Teil wird in gleicher Weise auf sein Verhalten zu verdünnter Salpetersäure, resp. Salzsäure (denen man nötigenfalls einige Tropfen der entsprechenden konzentrierteren Säure zusetzt) untersucht.

Die Verfahren, die zur Anwendung auf Gegenstände gelangen, die in Wasser oder verdünnten Säuren unlöslich sind, werden in den folgenden Abschnitten erörtert.

## Lösung, resp. Aufschliessung fester Gegenstände.

**177. Allgemeines.** Die Frage der Auflösung lässt sich in einfacher Weise erledigen, wenn nach den Ergebnissen der im vorigen Abschnitte beschriebenen Vorversuche ein Gegenstand vorliegt, der in Wasser, resp. in verdünnten Säuren löslich ist. Es bedarf kaum hervorgehoben zu werden, dass man im besonderen nur Wasser zum Lösen benutzen wird, wenn der Gegenstand in einer bequem handlichen Menge löslich ist (d. h. wenn sich die in der Regel benutzte Menge von 1 g des festen Gegenstands in 50—100 ccm Wasser löst).

Löst sich ein Gegenstand nach den Vorversuchen nur zum Teil in praktisch brauchbaren Mengen von Wasser, zum Teil in Säuren, so ist es jedenfalls immer richtig, wenn etwa 1 g[1]) zunächst mit Wasser ausgezogen und der unlösliche Rest in Säure gelöst wird, und wenn ferner die beiden Lösungen getrennt analysiert werden. Der daraus erwachsende Mehraufwand an Zeit und Arbeit wird durch vollständigere Auskunft über die Natur des Gegenstands kompensiert, wie aus der Betrachtung der folgenden Fälle hervorgeht.

Handelt es sich beispielsweise um die Analyse eines Gemisches von Kupferchlorid, Mangankarbonat und Natriumkarbonat, so lässt sich durch die Analyse einer mit verdünnter Säure hergestellten Lösung zunächst nur aussagen, dass die Lösung die Kationen $Cu^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ enthält, dagegen nichts über die Kombination dieser mit den Anionen $Cl'$ und $CO_3''$. Etwas weiter gehende Aussage erhält man dagegen durch stufenweise Anwendung von Wasser, resp. Säure zum Auflösen.

Beim Erwärmen des Gemisches mit Wasser setzen sich bekanntlich $CuCl_2 + Na_2CO_3$ zu $CuCO_3 + 2NaCl$ um. Da nun in der Mehrzahl der Fälle die beiden Salze nicht gerade in stöchiometrisch entsprechenden Mengen vorhanden sein werden, so wird man aus der Thatsache, dass die Lösung Kupriion enthält und nicht alkalisch

[1]) Diese Menge erweist sich in den meisten Fällen als ausreichend.

reagiert, auf das Vorhandensein eines löslichen Kuprisalzes, also $CuCl_2$, schliessen müssen.

Die blaue Farbe der wässerigen Lösung ist allein kein ausreichendes Kriterium dafür, dass ein lösliches Kuprisalz vorliegt, da Kupferkarbonat auch in Natriumkarbonatlösungen ziemlich reichlich löslich ist. Diese Lösungen sind indessen ziemlich unbeständig, indem beim Kochen Entfärbung und Abscheidung von schwarzem CuO eintritt.

Ferner kann man aus der Thatsache, dass die Lösung kein $Mn^{\cdot\cdot}$ enthält, obwohl eine für die Gesamtmenge von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ unzureichende Menge $CO_3''$ vorhanden ist (da die Lösung $Cu^{\cdot\cdot}$ enthält und nicht alkalisch reagiert), folgern, dass das Gemisch kein lösliches Mangansalz, also kein $MnCl_2$ enthält.

Umgekehrt ergiebt die Thatsache, dass die wässerige Lösung kein $Cu^{\cdot\cdot}$, resp. $Mn^{\cdot\cdot}$ enthält und alkalisch reagiert, dass das Gemisch mehr $CO_3''$ enthält, als dem vorhandenen $Cu^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot}$ entspricht, also einen Überschuss von Natriumkarbonat. Durch qualitative Versuche lässt sich dann überhaupt nicht entscheiden (wenn nicht unter Benutzung physikalischer Hilfsmittel zur Trennung der einzelnen Salze und durch besondere Untersuchung), ob ein Gemisch von $CuCO_3$, $MnCO_3$, NaCl und $Na_2CO_3$, resp. $CuCl_2$, $MnCO_3$ und $Na_2CO_3$ oder $CuCO_3$, $MnCl_2$, $Na_2CO_3$ oder $CuCl_2$, $MnCl_2$ und $Na_2CO_3$ vorliegt.

Eine direkte Verminderung der Arbeit bei getrennter Analyse der wässerigen und der sauren Lösung liegt z. B. im letzteren Falle darin, dass nur die wässerige Lösung auf die Ionen der Alkalimetalle geprüft zu werden braucht. Da die meisten Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind, darf angenommen werden, dass die Ionen der Alkalien sich praktisch vollständig in der wässerigen Lösung vorfinden.

Dieser Fall, dass die Prüfung auf die Alkaliionen unterbleiben kann, trifft fast immer zu, wenn der Gegenstand in Wasser praktisch unlöslich ist. Ausnahmen hiervon treten nur ein, wenn gleichzeitig Tartrat- und Pyroantimoniation vorhanden sind (die mit Kalium-, resp. Natriumion schwer lösliche Salze bilden). Ebenso bilden Silikate und gewisse Cyanide besondere Fälle, auf die noch besonders zurückgegriffen werden wird.

Ein anderes Beispiel, welches den Vorteil der Analyse mehrerer Lösungen auch deutlich hervortreten lässt, ist das folgende. Gegeben sei ein Gemisch von HgO, PbO und $MnO_2$. Die Analyse der Lösung des Gemisches in Salzsäure wird die Ionen $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$

ergeben, ferner aber, dass ein Oxydationsmittel für Chlorion, nämlich Blei- oder Mangandioxyd (die auch Superoxyde genannt werden) vorliegt, da bei der Auflösung Chlor entwickelt wird.

Die Entscheidung, ob das Superoxyd des Bleis oder Mangans oder ein Gemisch von beiden, und welche Oxyde vorliegen, lässt sich leicht durch Behandlung des gegebenen Gemenges mit verdünnter Salpetersäure vor der Auflösung in Salzsäure erbringen[1]).

Die Superoxyde lösen sich beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure nur spärlich, resp. nur langsam, die Oxyde wesentlich leichter, so dass man nach den Ergebnissen der Analyse der mit Salpetersäure bereiteten Lösung und nach denen der Lösung des bei der Behandlung mit Salpetersäure zurückgebliebenen und ausgewaschenen Restes in konzentrierter Salzsäure die oben aufgeworfenen Fragen wenigstens mit einiger Annäherung beantworten kann.

Die Unsicherheit dieser Antwort liegt in der grösseren Unbestimmtheit, die qualitativen Proben gegenüber quantitativen infolge weniger exakter Definition der Beschaffenheit des Objekts, der Konzentration der Säure, der Behandlungsweise, kurz der Bedingungen überhaupt, anhaftet.

Durch diese Bemerkungen können unmöglich alle massgebenden Umstände für das eine oder das andere Verfahren erledigt werden, vielmehr muss es dem chemischen Takte jedes Einzelnen überlassen bleiben, zu ermessen, in welchem Falle das etwas zeitraubende Verfahren zweier oder mehrerer Analysen zu vollständigerer Auskunft über den Gegenstand führt, als das kürzere bei Anwendung nur eines Lösungsmittels.

**178. Fortsetzung.** Die wichtigsten Verbindungen, die in Wasser nicht wesentlich, die dagegen in verdünnten Säuren löslich sind, sind die Oxyde (bis auf Zinndioxyd und die Oxyde des Eisens, Aluminiums und Chroms), Superoxyde (in Salpetersäure sind sie indessen

[1]) Es besteht eine ziemlich verbreitete Vorliebe für die Anwendung eines Gemisches von konzentrierter Salz- und Salpetersäure (Königswasser) zum Auflösen von Stoffen, die in Wasser nicht löslich sind. Der gemutmasste grössere Erfolg (d. h. raschere Beendigung der Aufgabe) ist in vielen Fällen nicht nur zweifelhaft, insofern der Überschuss der angewendeten Säure ein Hindernis für die glatte Ausführung der Analyse bildet, sondern dieses Verfahren führt nicht selten auch zu unbeabsichtigten Komplikationen, die bisweilen erst durch grösseren Zeitaufwand beseitigt werden müssen. Es wird an späterer Stelle noch besonders darauf hingewiesen werden, in welchen Fällen die Benutzung von Königswasser ein Erfordernis ist.

nur spärlich löslich), Karbonate, Oxalate, Phosphate, Tartrate, Cyanide (vergl. jedoch Abschnitt **181**) und Sulfide.

In verdünnten Säuren sind dagegen nicht erheblich löslich die in Wasser schwer löslichen Chloride (AgCl, HgCl und $PbCl_2$) und die entsprechenden Bromide und Jodide, ferner $HgJ_2$, die Sulfate von Blei, Baryum, Strontium und Calcium (Abschnitt **180**), die soeben genannten Oxyde, gewisse Sulfide, Cyanide und Silikate.

Die zur Lösung dieser Verbindungen absichtlich einzuleitenden chemischen Veränderungen — die Verfahren der Aufschliessung — werden in den folgenden Abschnitten behandelt. Ferner wird in einem Abschnitte auf die Behandlung von Legierungen eingegangen, die bisweilen ebenfalls nicht oder nur unvollständig von verdünnten Säuren angegriffen werden.

Zunächst soll jedoch noch auf das Verfahren zur Bereitung der für die Prüfung auf Anionen (**110**) benötigten Lösung eingegangen werden.

**179. Bereitung der Lösung zur Prüfung auf Anionen.** Das Verfahren ist am einfachsten, wenn das Objekt in Wasser löslich ist, und wenn die Untersuchung auf Kationen nur solche der Leichtmetalle ($K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ $Mg^{\cdot\cdot}$) ergeben hat. Dann werden von der Lösung, falls sie alkalisch reagiert, zwei Portionen neutralisiert, die eine mit Salpetersäure, die andere mit Essigsäure. Die erstere kann nach Abschnitt **110** auf alle Anionen, ausgenommen $NO_3'$, die andere speziell auf $NO_3'$ nach **153** geprüft werden. — Eine saure Lösung wird vorher mit Alkalilauge neutralisiert.

Gegenstände, die in Wasser löslich sind, und deren Lösungen auch andere Kationen als die oben genannten enthalten, oder solche Objekte, die nur in verdünnten Säuren löslich sind, werden zur Bereitung einer Lösung, die die fraglichen Kationen nicht enthält, einige Minuten mit einer Lösung von Natriumkarbonat erhitzt. Dabei geben die Kationen, auf deren Beseitigung aus der Lösung es ankommt, mit Karbonation die entsprechenden schwer löslichen (ev. basischen) Karbonate oder Hydroxyde, während die von diesem abfiltrierte Lösung ausser dem Überschusse des Karbonats und $Na^{\cdot}$ die fraglichen Anionen enthält. Die Lösung wird aus den oben angegebenen Gründen in zwei Teilen neutralisiert.

Hierbei ist es zweckmässig, zu dem Teile, der mit Salpetersäure neutralisiert wird, einen kleinen Überschuss von Säure zuzusetzen und die Lösung damit zu erwärmen. Dadurch wird die gelöste Kohlensäure entfernt, die

bisweilen zu Verwechselungen führt, infolge der Reaktionen des Karbonations (137). Der Überschuss der Säure wird mit Ammoniak neutralisiert.

Durch dieses Verfahren werden nun bei weitem nicht alle Kationen aus der Lösung in dem beabsichtigten Betrage entfernt, beispielsweise nicht die Ionen des Arsens, Zinns oder des Antimons bei Gegenwart von Tartration, ferner wird Nickelkarbonat nicht gefällt, wenn z. B. komplexes Nickelcyanid, $K_2Ni(CN)_4$, vorliegt. — In allen diesen Fällen, die sich, wenn nicht bestimmte Erscheinungen darauf führen, aus der Kombination der Ergebnisse der Vorprüfung mit denen der Untersuchung auf Kationen auf Grund der in den früheren Abschnitten angegebenen Eigenschaften beurteilen, nötigenfalls durch besonders darauf gerichtete Reaktionen feststellen lassen, wird der betreffende Bestandteil durch ein geeignetes Mittel entfernt. Am häufigsten ist dazu Schwefelwasserstoff (nach Ansäuern!) oder Schwefelammonium geeignet. Schwefelwasserstoff wird gegebenenfalls aus dem Filtrate von der Fällung des Sulfids durch Erwärmen vertrieben, Ammoniumsulfid nach Abschnitt 85 beseitigt. Auf $SO_4''$, resp. $SO_3''$ kann das Filtrat dann allerdings nicht untersucht werden, da diese in gewissem Betrage durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs, resp. Ammoniumsulfids entstehen. Die Reaktion mit $Ba^{\cdot\cdot}$ ist indessen so empfindlich auf $SO_4''$, dass sie vor Beseitigung der störenden Kationen angestellt werden kann. Sulfite können schon bei der Vorprüfung festgestellt werden.

Ein grosser Überschuss von Natriumkarbonat erweist sich aus dem Grunde nachteilig, weil dadurch beispielsweise Kupfer- und Zinkkarbonat gelöst werden. Bei längerem Kochen der Lösung oder beim Neutralisieren des Karbonatüberschusses fallen diese allerdings aus und können durch Abfiltrieren beseitigt werden.

Die Methoden zur Aufschliessung von Verbindungen, die in Säuren praktisch unlöslich sind, mit Bezug auf die Erlangung einer Lösung zur Prüfung auf Anionen werden in den folgenden Abschnitten mit erwähnt. Für die weitere Behandlung der entsprechenden Lösungen gilt nur, dass sie vor der Prüfung auf Anionen, wie bereits erwähnt, zu neutralisieren sind.

Für den Fall, dass ein gegebener Gegenstand zum Teil in Wasser löslich ist, zum Teil in verdünnten Säuren, oder erst aufgeschlossen werden muss, gilt das in Abschnitt (177) bezüglich der Untersuchung auf Kationen Gesagte.

**180. Aufschluss von schwer löslichen Halogeniden.** Die Chloride werden durch Erwärmen mit Alkalihydroxyd in die entsprechenden Hydroxyde, resp. Oxyde übergeführt. Der Rückstand wird von der Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt und nach Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die dabei erhaltene Lösung wird auf Kationen, die von dem Niederschlage der Oxyde abfiltrierte nach Neutralisieren auf Anionen untersucht.

Bei den Bromiden und Jodiden führt dasselbe Verfahren zwar auch zum Ziele, doch zeigen sich einige Schwierigkeiten, die zum Teil darin ihren Grund haben, dass Bleihydroxyd im Überschusse von

Alkalilauge[1]) (**14**) löslich ist. Merkurijodid geht infolge der Bildung von komplexen Anionen (**33**) mit dem nach dem Schema:

$$[HgJ_2] + 2OH' = [HgO] + H_2O + 2J'$$

entstandenen Jodion in Lösung.

Dieser Umstand äussert sich in doppelter Hinsicht störend, insofern, als diese Ionen aus der Lösung zur Prüfung auf Anionen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden müssen. Andererseits enthält die Lösung des abfiltrierten Rückstands in Salpetersäure dann eben nicht alle Kationen, deren unlösliche Halogenide gegeben waren. — Ein weiterer Nachteil des Verfahrens liegt darin, dass sehr schwer lösliche Verbindungen wie Silberjodid nur langsam und ohne wiederholte Erneuerung der Lauge bisweilen nur unvollständig in das Oxyd umgewandelt werden. Dies äussert sich darin, dass das abfiltrierte Reaktionsprodukt in verdünnter Salpetersäure nicht vollständig löslich ist.

Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, ein anderes Verfahren zu benutzen, das bis auf wenige Ausnahmen rascher zum Ziele führt. Dasselbe beruht darauf, dass Thiosulfation mit den hier in Betracht kommenden Kationen ($Hg^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$) komplexe Anionen (**123**) bildet. Die Mehrzahl der in Wasser schwer löslichen Halogenide dieser Kationen wird daher durch eine Lösung von Natriumthiosulfat ziemlich reichlich aufgenommen.

Die praktische Ausführung besteht darin, dass das betreffende Objekt mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (etwa ein Verbindungsgewicht $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ auf ein Liter Wasser) behandelt wird. Erfolgt die Auflösung nur langsam, so wird schwach erwärmt. — Die Silberhalogenide sind am leichtesten löslich, und die gebildeten komplexen Verbindungen auch beim Erwärmen ziemlich beständig. Von Bleihalogeniden ist besonders das Bromid wenig löslich, so dass in diesem Falle das Verfahren versagt. Das komplexe Bleithiosulfation zersetzt sich beim Erwärmen etwas rascher als das komplexe Silberthiosulfation.

Am unbeständigsten ist das Quecksilberthiosulfation, so dass beispielsweise Merkurichlorid und -jodid bei Zusatz von Thiosulfatlösung eine Schwärzung an der Oberfläche zeigen, die offenbar mit der Bildung einer schwefelhaltigen Verbindung zusammenhängt. Doch enthält auch das Filtrat Merkurithiosulfation, denn die Lösung giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Abscheidung von Quecksilbersulfid. Merkurijodid, bei dessen Aufschluss mit Alkalilauge sich die oben erwähnten Schwierigkeiten geltend machen, wird von Thiosulfatlösung reichlich aufgenommen.

Die weitere Verarbeitung der gewonnenen Lösung besteht darin, dass durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die entsprechenden

[1]) Dieser Umstand betrifft auch die Aufschliessung des Bleichlorids; indessen kann in diesem Falle infolge der grösseren Löslichkeit des Chlorids (im Vergleiche zum Bromid und Jodid) in Wasser der Aufschluss umgangen werden.

Sulfide gefällt werden, während das Filtrat, wenn andere, in Säuren lösliche Verbindungen entfernt sind, nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs und Zersetzen des Thiosulfations durch Erhitzen unter Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure auf die in Betracht kommenden Ionen der Halogene geprüft wird.

Ein grosser Überschuss von Salpetersäure ist zu vermeiden, weil eine Lösung, die Cl′, $NO_3'$ und Wasserstoffion enthält, beim Erwärmen Chlor entwickelt. Ebenso giebt eine Lösung, die Br′ an Stelle von Cl′ enthält Brom, und J′ giebt entsprechend Jod. Die Ionen, auf deren Kennzeichnung es ankommt, würden also dadurch entfernt.

Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wird nach (21) mit verdünnter Salpetersäure behandelt; Blei- und Silbersulfid werden dadurch zersetzt. Die erhaltene Lösung wird nach Gruppe I mit verdünnter Salzsäure gefällt. — Quecksilbersulfid bleibt beim Behandeln mit Salpetersäure praktisch ungelöst.

Merkuroverbindungen, die sich durch Schwarzfärbung des in Thiosulfatlösung unlöslichen Rückstands zu erkennen geben, werden durch Erwärmen mit einem Gemische von konzentrierter Salz- und Salpetersäure (3:1) in Lösung gebracht, und die Lösung nach 21 auf Hg¨ geprüft.

**181. Die Aufschliessung von Blei-, Baryum-, Calcium- und Strontiumsulfat** besteht in der Überführung dieser Verbindungen in die entsprechenden Karbonate, welche gegenüber den Sulfaten den sehr wesentlichen Unterschied zeigen, dass sie in Säuren löslich sind.

Die Sulfate setzen sich beim Kochen mit einer Lösung von Alkalikarbonat nach dem Schema:

$$[MSO_4] + CO_3'' \rightleftarrows SO_4'' + [MCO_3]$$

(M = Ba, Ca, Sr, Pb) um.

Die einzelnen Sulfate verhalten sich jedoch in dem Sinne verschieden, dass Calcium- und Bleisulfat bei Anwendung einer hinreichend konzentrierten Lösung von Alkalikarbonat ziemlich leicht auf diesem Wege in das Karbonat umgewandelt werden können, Strontiumsulfat schon erheblich schwieriger und Baryumsulfat nur unter besonderen Bedingungen.

Der Grund dafür liegt darin, dass die Reaktion, wie angedeutet, „$\rightleftarrows$", umkehrbar ist.

Davon kann man sich leicht überzeugen, indem man festes Baryumkarbonat mit einer Lösung von Natriumsulfat einige Zeit erwärmt. — Man beobachtet dann, dass das Filtrat beim Ansäuern Kohlendioxyd entwickelt, und dass der ausgewaschene Rückstand auf dem Filter nicht vollständig in Salz- oder Salpetersäure löslich ist. Dies bedeutet, dass sich Baryumsulfat gebildet hat, dass die Umsetzung also im entgegengesetzten Sinne (←) wie beim Aufschliessen vor sich gegangen ist.

Die exakte Untersuchung dieses Falls durch Guldberg und Waage[1]) — die Entdecker des Gesetzes der Massenwirkung — hat ergeben, dass die obige Reaktion speziell zwischen Baryumsulfat und Kaliumsulfat nur stattfindet, bis die Konzentrationen des Karbonat- und Sulfations in der Lösung im Verhältnisse 4 : 1 stehen.

Um daher eine gegebene Menge Baryumsulfat in das Karbonat umzuwandeln, müsste man wenigstens so viel Alkalikarbonat anwenden, dass nach der Umsetzung (nach Entstehen einer bestimmten Menge Sulfation und Verschwinden der entsprechenden Menge Karbonation) das angegebene Verhältnis zwischen den Konzentrationen $CO_3''$ : $SO_4''$ besteht. Die erfolgreichere Zersetzung des Strontiumsulfats durch Alkalikarbonate ergiebt sich daraus, dass das Verhältnis der Konzentrationen der Ionen $CO_3''$ : $SO_4''$ in einer Lösung, die sich mit festem Strontiumsulfat und Karbonat im Gleichgewichte befindet, nach einer Schätzung von Küster[2]) 1 : 60 ist.

Wegen der praktischen Schwierigkeiten, die sich unter diesen Verhältnissen für die Aufschliessung des Baryumsulfats ergeben (die aber nicht unüberwindlich wären), befolgt man in der Regel die folgende Methode.

Das Sulfat (oder ein Gemisch) wird mit der vier- bis fünffachen Gewichtsmenge eines Gemisches von Kalium- und Natriumkarbonat[3]) gemischt und im Platintiegel[4]) zunächst schwach erwärmt — solange Wasser abgegeben wird — und dann 15—20 Minuten so stark erhitzt, dass die Masse schmilzt. Die Schmelze kann durch Einstellen des noch heissen Tiegels in kaltes Wasser oder durch kurzes Erwärmen der Schmelze mit etwas Wasser sehr leicht aus dem Tiegel entfernt werden. — Die Schmelze wird dann im Mörser zerkleinert und kurze

---

[1]) Guldberg u. Waage: Etudes sur les affinités chimiques (Christiania 1867) u. Journ. f. prakt. Chem. [2] **19**, 69 (1879). Die Ableitung des Gesetzes findet sich ferner bei Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. II. **2**, 305 u. f. Nernst: Theoretische Chemie. 2. Aufl. 401. 498 u. 595. van't Hoff: Vorlesungen. 1. Teil. 2. Aufl. S. 99.

[2]) Verh. der Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1899. II. 128.

[3]) Die Anwendung eines Gemisches erfolgt aus dem Grunde, weil es leichter (d. h. bei tieferer Temperatur) schmilzt als eines der beiden Karbonate. Die Erscheinung, dass ein Stoff den Schmelzpunkt eines anderen erniedrigt, ist sehr allgemein und unterliegt Gesetzmässigkeiten, die hier übergangen werden müssen (vergl. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem. 3. Aufl. 333). Es sei z. B. an die Erscheinung erinnert, dass Salzlösungen erst weit unter 0°, dem Schmelzpunkt des reinen Wassers, erstarren.

[4]) Bei Gegenwart von Bleisulfat, wie in jedem anderen Falle des Erhitzens von Verbindungen, die leicht zu Metall reduziert werden, verbietet sich die Anwendung von Platingefässen, weil die letzteren dann leicht unbrauchbar werden infolge der Bildung leicht schmelzbarer Legierungen aus Platin und dem betreffenden Metall.

Zeit mit Wasser erwärmt. Dabei gehen das gebildete Alkalisulfat und der Überschuss des Alkalikarbonats in Lösung. Das entstandene, in Wasser schwer lösliche Karbonat wird abfiltriert. Zum Auswaschen des Rückstands auf dem Filter verwendet man eine Sodalösung, um dadurch die Umwandlung des Karbonats in Sulfat zu verhindern (infolge der Umsetzung mit dem Alkalisulfat, welches in der am Niederschlage haftenden Flüssigkeit gelöst ist). Ein Kriterium für den hinreichenden Erfolg des Auswaschens besteht darin, dass die ablaufende Sodalösung (nach Ansäuern mit Salzsäure) mit Baryumion keine Fällung von $BaSO_4$ giebt. Dies bedeutet, dass das von dem gebildeten Karbonat zurückgehaltene Alkalisulfat hinreichend vollständig entfernt ist.

Die Lösung des Karbonats in Salz- oder Salpetersäure wird zur Prüfung auf Kationen verwendet.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Schmelze nicht selten vor dem Ausziehen mit Wasser irrtümlich in verdünnter Säure zu lösen versucht wird. Wie eine einfache Überlegung lehrt, ist dies fehlerhaft, weil es auf den früheren Zustand führt. Denn das durch Zersetzen des (beim Schmelzen entstandenen) Karbonats mit Säuren gebildete Kation giebt mit Sulfation unmittelbar wieder das entsprechende Sulfat.

**182. Aufschliessung von Cyaniden.** Das Entscheidende für die Methode der Behandlung der Cyanverbindungen ist neben der Löslichkeit in Wasser ihre Beständigkeit gegen verdünnte Säuren. Über die Feststellung der Löslichkeit in Wasser vergl. Abschnitt **176**. Die verschiedene Beständigkeit gegen verdünnte Säuren äussert sich darin, dass die löslichen und weniger beständigen beim Ansäuern nach kurzer Zeit eine Fällung geben. Die beständigen, z. B. vom Charakter des Kaliumferro-, resp. -ferricyanids reagieren mit verdünnten Säuren in diesem Sinne (s. w. u.) unverhältnismässig) langsamer.

a) Von den in Wasser leicht löslichen Cyaniden werden die gegen verdünnte Säuren wenig beständigen (die beim Ansäuern nach kurzer Zeit eine Abscheidung[1]) geben) mit verdünnter Salz- oder

[1]) Diese Abscheidung wird nicht selten für eine Fällung der ersten Gruppe bei der Untersuchung auf Kationen angesehen. Ein Unterschied ist indessen der, dass die Fällung beim Erwärmen mit verdünnter Säure wieder verschwindet. Ein weiterer besteht darin, dass für die Fällung der Ionen der ersten Gruppe (5) Chlorion, für die der Cyanide das Wasserstoffion massgebend ist. Dem entsprechend beobachtet man auch die Fällung der Cyanide, gleichgültig, ob man Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure anwendet.

Salpetersäure aufgeschlossen. Diese Stoffe leiten sich von den Typen: $KM_I(CN)_2$, $KM_{II}(CN)_3$, resp. $K_2M_{II}(CN)_4$ ab. Die Lösungen dieser Salze enthalten vorwiegend die Anionen:

$$M_I(CN)_2', \; M_{II}(CN)_3', \text{ resp. } M_{II}(CN)_4''$$ [1]

und nur in sehr geringem Betrage infolge sekundärer Dissociation der komplexen Ionen, die Ionen $M_I^{\cdot}$, resp. $M_{II}^{\cdot\cdot}$, und CN' (vergl. Abschnitt **12** u. **81**). Die Lösungen zeigen dementsprechend nur in sehr abgeschwächtem Grade die entsprechenden Eigentümlichkeiten.

Aus der Thatsache, dass beim Ansäuern die entsprechenden Cyanide: $M_I(CN)$ oder $M_{II}(CN)_2$ ausfallen, ergiebt sich, dass der Vorgang der Bildung (→) eines komplexen Metallcyanions:

$$[M_I(CN)] + CN' \rightleftarrows M_I(CN)_2'$$

auch in entgegengesetzter Richtung verläuft. Denn nach Zusatz von Wasserstoffion bildet sich infolge der Reaktion $H^{\cdot} + CN' = HCN$ (vergl. **146**) Cyanwasserstoff. Dies bedeutet aber eine Verminderung der Konzentration des Cyanions, bei welcher Gleichgewicht zwischen

$$[M_I(CN)], \; CN' \text{ und } M_I(CN)_2'$$

besteht, und damit ist die Bedingung für die Reaktion ← gegeben.

Bei Vergrösserung des Säurezusatzes und bei längerer Einwirkung wird das ausgeschiedene Cyanid wieder gelöst, wenn der nach Schema: $[M_ICN] + H^{\cdot} = M_I^{\cdot} + HCN$ gebildete Cyanwasserstoff entweichen kann. Da dieser Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich langsam stattfindet, wird zweckmässig erwärmt.

Die Schemata bringen den Erfolg des Aufschlusses anschaulich zum Ausdrucke. Derselbe besteht darin, dass z. B. das komplexe Ion $M_I(CN)_2'$ in das Kation $M_I^{\cdot}$ übergeführt worden ist. Für die Vorgänge, falls es sich um die Ionen $M_{II}(CN)_3'$, resp. $M_{II}(CN)_4''$ handelt, gelten ganz entsprechende Betrachtungen.

b) Zum Aufschluss von (in Wasser) löslichen Cyanverbindungen vom Typus der Ferro- und Ferricyanide wird konzentrierte Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure angewendet. Konzentrierte Salzsäure ist im Vergleiche zur Schwefelsäure weniger wirksam, weil beim Erhitzen ein grösserer Teil entweicht, ohne auf die Cyanide einzuwirken. Gegebenenfalls wird das Cyanid mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Platintiegel zu einem dünnen Brei angerührt. Der Tiegel wird dann so lange über dem Brenner erhitzt, als noch

---

[1] Über den Zusammenhang der Wertigkeit des Anions mit der des Metalls M vergl. das in Abschnitt **165** Gesagte.

weisse Dämpfe von $SO_3$ entweichen. Der erkaltete Rückstand wird, um die entstandenen basischen Sulfate in Lösung zu bringen, mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, nach einiger Einwirkung mit Wasser verdünnt und nötigenfalls unter Erwärmen in Lösung gebracht. In der Regel wird sich aber die Arbeit des Aufschlusses als überflüssig herausstellen, da die Kennzeichnung der Kationen und im besonderen auch die der komplexen Anionen nach (**147**, resp. **148**) keine Schwierigkeiten bietet.

Die Zersetzung von löslichen Cyaniden dieses Charakters (s. o.) wird nur in solchen Fällen ein Erfordernis sein, in denen es unsicher ist, ob nicht entsprechende komplexe (cyanhaltige) Anionen anderer Elemente als Eisen, etwa von Kobalt oder Mangan, vorliegen.

c) Indessen werden die schwer löslichen Cyanverbindungen bisweilen auf die eben erwähnte Weise (b) aufgeschlossen, speziell um festzustellen, ob die fragliche Verbindung Kalium und Natrium enthält. Da dabei jedoch vollständige Zersetzung (vergl. **147**) stattfindet, bedarf es noch der Entscheidung darüber, welche metallischen Bestandteile mit Cyan komplexe Anionen bilden, und welche die Funktion eines Kations haben. So führt beispielsweise die Analyse des Kobaltoferricyanids, $Co_3[Fe(CN)_6]_2$, und des Ferrokobalticyanids, $Fe_3[Co(CN)_6]_2$, beim Aufschliessen mit konzentrierter Schwefelsäure zu gleichen Ergebnissen, obwohl die beiden Salze ganz wesentliche Unterschiede in den Eigenschaften zeigen.

Die Entscheidung lässt sich in entsprechender Weise wie bei der Analyse der Sulfate, resp. Chloride erbringen, nämlich durch Erwärmen mit Alkalikarbonatlösung, resp. Alkalilauge. Dabei erhält man das Karbonat, resp. Hydroxyd des Metalls, welches als Kation fungiert, während das komplexe Anion in Lösung geht, wie die Schemata:

$$[Fe_3[Co(CN)_6]_2] + 6\,OH' = 3[Fe(OH)_2]^{1)} + 2\,Co(CN)_6''',$$

resp. $$[Co_3[Fe(CN)_6]_2] + 6\,OH' = 3[Co(OH)_2] + 2\,Fe(CN)_6'''$$

erkennen lassen.

Das Hydroxyd wird abfiltriert, ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure gelöst. Unvollständige Löslichkeit deutet auf nicht vollständige Umsetzung. Gegebenenfalls ist die Behandlung mit Alkalilauge zu wiederholen.

---

[1]) Um die Verhältnisse nicht noch mehr zu komplizieren, ist von möglichen Umsetzungen, wie sie Schema (3) in Abschnitt **149** zum Ausdrucke bringt, abgesehen. Die hier erörterten Verhältnisse erleiden dadurch keine wesentliche Beeinträchtigung.

Die wässerige Lösung, die das Anion und den Überschuss des Alkalikarbonats, resp. Hydroxyds enthält, wird mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert und nach (**110**) mit den typischen Kationen geprüft[1]). Beim Neutralisieren findet bisweilen eine Abscheidung statt infolge des Umstands, dass die Hydroxyde von Al, Cr und Zn von alkalischen Flüssigkeiten gelöst werden und beim Neutralisieren des Hydroxylions ausfallen. Gegebenenfalls wird die Abscheidung abfiltriert, ausgewaschen, in Säure gelöst und auf Kationen untersucht.

d) Cyanide vom eben (c) erwähnten Charakter können zur Untersuchung auf einen Gehalt an Kalium, resp. Natrium noch auf andere Weise als durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen werden. Vermöge der schon (in Abschnitt **174**) erwähnten Umsetzung beim Erwärmen von Cyaniden mit Quecksilberoxyd[2]), die auch mit den meisten schwer löslichen Cyaniden eintritt, wird eine Lösung erhalten, die, wenn die unlösliche Verbindung kalium- oder natriumhaltig war, die entsprechenden Ionen enthält. Die Untersuchung der von dem im Überschusse angewendeten Quecksilberoxyd und den unlöslichen Hydroxyden abfiltrierten Lösung erfolgt in der üblichen Weise. Eine unmittelbare Prüfung auf Kalium- und Natriumion, d. h. ohne vorhergehende Entfernung der durch die Gruppenreagenzien fällbaren Kationen, erweist sich als unthunlich.

Der abfiltrierte feste Rückstand kann andererseits zur Untersuchung auf die übrigen metallischen Bestandteile (ausser auf $Hg^{\cdot\cdot}$) verwendet werden. Zu diesem Zwecke wird der Niederschlag ausgewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung in der früher beschriebenen Weise auf Kationen untersucht. Die Prüfung auf die Kationen der Alkalien ist überflüssig, da diese in der davon getrennten Lösung enthalten sind.

Es ist zu beachten, dass die Lösung auch $ZnO_2''$ enthalten kann, dessen Hydroxyd gegebenenfalls bei der Umsetzung mit Quecksilberoxyd gebildet und gelöst wird, wenn die Flüssigkeit entsprechende Konzentrationen von Hydroxylion enthält (vergl. Abschnitt **81**).

Der Aufschluss mit Quecksilberoxyd kann nur als Ersatz für die Zersetzung der schwer löslichen Cyanide mit konzentrierter

---

[1]) Da viele alkalihaltige Cyanide in Wasser schwer löslich sind, ist indessen ausser dem Aufschlusse mit Alkalikarbonat, resp. -hydroxyd immer noch ein besonderer zur Herstellung einer Lösung, die auf die Ionen der Alkalien untersucht werden kann, mit konzentrierter Schwefelsäure oder Quecksilberoxyd (d) durchzuführen.

[2]) Hierbei ist der früher (174) erwähnte Zusatz von Alkalilauge überflüssig.

Schwefelsäure dienen, ist aber einfacher und rascher auszuführen. Zur Entscheidung über die Natur der Kationen und der komplexen Anionen (siehe unter c) ist immer noch ein besonderer Aufschluss mit Alkalikarbonatlösung, resp. Alkalilauge zu machen.

**183. Aufschliessung von Fluoriden.** Obwohl viele Fluoride in verdünnter, resp. konzentrierter Salz- oder Salpetersäure aus dem bereits (**117**) erwähnten Grunde löslich sind, wird von dieser Eigenschaft bei der Analyse nicht Gebrauch gemacht, weil durch die Einwirkung der Flusssäure auf Glas Verunreinigungen in die Lösung gelangen. Vielmehr zersetzt man die Fluoride durch Erhitzen (zunächst auf dem Wasserbade, dann auf freier Flamme) mit konzentrierter Schwefelsäure in Platingefässen, die der Einwirkung des Fluorwasserstoffs widerstehen.

Sehr häufig wird dabei eine viel zu grosse Menge konzentrierter Schwefelsäure angewendet, deren Verdampfung unnötig viel Zeit in Anspruch nimmt. Besonders bei leichter löslichen Fluoriden ist es daher zweckmässiger, den zerkleinerten Gegenstand mit einem etwas grösseren Volum verdünnter Schwefelsäure als der angewendeten Menge des Fluorids entsprechen würde, unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Säure zu erwärmen. Zur Berechnung der erforderlichen Menge Schwefelsäure in Grammen macht man die willkürliche Voraussetzung, dass reines Calciumfluorid vorliegt, welches auf ein Verbindungsgewicht, 78·1 g, ein Verbindungsgewicht Schwefelsäure, $H_2SO_4$, gebraucht. Das der in Grammen berechneten Säure entsprechende Volum ermittelt man aus dem spezifischen Gewichte nach einer entsprechenden Tabelle. Das spezifische Gewicht bestimmt man mit Hilfe eines Aräometers.

Der grössere Überschuss der Schwefelsäure wird durch Erhitzen des Platingefässes auf einem Asbestteller vertrieben; die Sulfate werden in verdünnter Säure gelöst, die darin nicht löslichen nach Abschnitt (**181**) aufgeschlossen.

**184. Aufschliessung von Oxyden.** Die geglühten Oxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens lösen sich beim Erhitzen mit konzentrierten Säuren so langsam auf, dass dieses Verfahren zur Aufschliessung wenig geeignet ist. Dagegen kann die Geschwindigkeit der Einwirkung durch Erhöhung der Temperatur entsprechend gesteigert werden. Da diese durch die Flüchtigkeit der Säuren beschränkt ist, verwendet man (saure) Hydrosulfate, die bei geeigneter Temperatur nach dem Schema:

$$2KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$$

zerfallen, was man leicht an den entweichenden Dämpfen von $SO_3$ erkennen kann. Zur Aufschliessung wird das betreffende Oxyd (-gemisch) mit der sechs- bis zehnfachen Menge Kaliumhydrosulfat 10—20 Minuten zum Schmelzen erhitzt, wobei der Vorgang z. B.:

$$Fe_2O_3 + 6KHSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

stattfindet. Nach Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst. Da bei zu hoher Temperatur die Sulfate unter Abgabe von $SO_3$ (G. L. 579) in basische Sulfate, die in Wasser weniger löslich sind, übergehen, ist gegebenenfalls zum Lösen etwas Salzsäure zuzusetzen.

Wenn das Oxydgemisch nach der Vorprüfung Chromoxyd enthält, kann man mit der Aufschliessung das in Abschnitt (**57**) zur Trennung von Chrom- und Eisenhydroxyd angegebene Verfahren unmittelbar verbinden, indem man nach dem Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat den erkalteten Inhalt des Tiegels mit Kaliumnitrat, resp. K-Chlorat und Soda schmilzt. Das dadurch entstehende Chromat wird durch Ausziehen der Schmelze mit Wasser von dem dabei ungelöst zurückbleibenden Aluminium-, resp. Eisenoxyd getrennt.

Das Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat kann in einem Platintiegel vorgenommen werden, dagegen die Oxydation des Chromoxyds nur dann, wenn alles nicht zur Umsetzung mit dem Oxyd verbrauchte Hydrosulfat zersetzt ist (dies erkennt man daran, dass beim Erhitzen keine weissen Dämpfe von $SO_3$ mehr entweichen).

Zinndioxyd und Antimonoxyd werden durch Erhitzen mit der vier- bis sechsfachen Menge eines aus gleichen Teilen wasserfreier Soda und Schwefel bestehenden Gemisches mit dem Bunsenbrenner bei etwas eingedrehter Flamme in einem bedeckten Porzellantiegel aufgeschlossen. Das Erwärmen wird fortgesetzt, bis unter dem Deckel kein Schwefel mehr herausbrennt. Es entstehen dabei die Natriumsalze der Sulfozinn-, resp. Sulfoantimonsäure, die in Wasser leicht löslich sind. Über die Verarbeitung der Lösungen ist das Erforderliche schon früher (**25**) angegeben worden.

Etwaige andere Oxyde, die durch nicht erschöpfende Behandlung eines Gemisches (welches auch in Säuren lösliche Oxyde enthielt) mit Säuren zurückgeblieben sein können, werden auf diese Weise in Sulfide verwandelt, die beim Ausziehen mit Wasser zurückbleiben. Ihre weitere Behandlung ergiebt sich mit Berücksichtigung des Inhalts vom folgenden Abschnitte.

**185. Aufschliessung von Sulfiden.** Die grosse Mehrzahl der in Wasser nicht löslichen Sulfide wird durch Salz- oder Salpeter-

säure zersetzt (vergl. Abschnitt **21**, **26**, **75**); die natürlich vorkommenden setzen sich damit in der Regel langsamer um als die gefällten. Ein Objekt, welches bei der Vorprüfung mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt oder sich durch die Vorprüfung als Sulfid erweist, wird mit Salpetersäure (etwa von der Dichte 1·2) erhitzt, bis bei erneutem Zusatze von Säure keine Reduktionsprodukte (**153**) der Salpetersäure mehr entweichen.

Die stark saure Lösung wird etwas verdünnt, von dem etwaigen Rückstande, der aus Antimon- und Zinnsäure, Arsen- und Quecksilbersulfid, resp. Bleisulfat[1]) bestehen kann, abfiltriert und das Filtrat nach Gruppe II, III und IV auf Kationen untersucht.

Tritt beim Verdünnen der Lösung zur Ermöglichung vollständiger Fällung (siehe **19** u. **31**) durch Schwefelwasserstoff eine Trübung ein, so deutet dies auf $Bi^{\cdots}$, wie es auch nicht ausgeschlossen ist, dass der abfiltrierte Rückstand infolge der Verdünnung vor der Filtration basisches Wismutnitrat enthält.

Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Ammoniumsulfid erwärmt, wobei gegebenenfalls Arsentrisulfid, Antimon- und Zinnsulfid, ferner Antimon- und Zinnsäure in Lösung gehen, während Bleisulfat und das basische Wismutnitrat gegebenenfalls wieder in die entsprechenden Sulfide verwandelt werden.

Krystallinisches Zinnsulfid (Musivgold) ist bisweilen viel beständiger gegen Lösungsmittel. Es kann jedoch durch Schmelzen mit einem Gemische von Soda und Schwefel nach Abschnitt (**184**) in Sulfostannat verwandelt werden. Da Quecksilbersulfid sich hierbei verflüchtigen könnte, ist es gegebenenfalls zuvor durch Erwärmen mit Königswasser zu beseitigen.

Nach Abfiltrieren der Ammoniumsulfidlösung und Auswaschen des etwaigen Rückstands wird letzterer zunächst mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, um Blei- und Wismutsulfid in Lösung zu bringen. (Wenn diese nach der Vorprüfung ausgeschlossen sind, kann hiervon natürlich abgesehen werden.) Die Lösung wird gegebenenfalls mit der ersten zur Prüfung auf Kationen vereinigt.

Quecksilbersulfid wird wie nach Abschnitt (**21**) durch Erwärmen mit Königswasser in Lösung gebracht und wie dort gekennzeichnet.

Bisweilen bleibt auch dann noch ein Rückstand. In dem Falle wird die Natur desselben durch geeignete Proben (Phosphorsalzperle auf Silikate, Heparprobe auf Sulfate) festgestellt und bei hinreichenden Mengen mit den entsprechenden Mitteln in Lösung gebracht.

---

[1]) Bleisulfat entsteht infolge Oxydation des Sulfids durch Salpetersäure.

**186. Auflösung von Metallen und Legierungen.** Eine zweckmässige Vorprobe zur Orientierung über die Natur der Metalle besteht im Erwärmen einer geringen Menge mit Wasser auf dessen Siedetemperatur. Da beim direkten Erhitzen des Reagensrohrs in der Flamme das Glas leicht springt — wegen lokal stärkerer Erhitzung infolge der rascheren Wärmeleitung durch das Metall —, wird das Erwärmen durch Eintauchen des Rohrs in ein grösseres Gefäss mit Wasser von Siedetemperatur vorgenommen.

Eine Anzahl Legierungen, welche Kadmium, Blei, Wismut und Zinn enthalten, schmilzt bei 65—95°, so dass durch den Umstand, dass Schmelzung eintritt, ziemlich sicher festgestellt ist, dass eine Legierung aus den erwähnten Metallen vorliegt.

Die Amalgame der Alkali-, und Erdalkalimetalle entwickeln mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen Wasserstoff; gleichzeitig sammeln sich Tropfen von Quecksilber auf dem Boden des Reagensrohrs.

Im übrigen reduzieren sich die Vorprüfungen auf die Versuche auf der Kohle. Für die im folgenden beschriebene Methode der Auflösung werden die Legierungen nach Zerkleinerung mit einer Zange oder einem anderen geeigneten Instrumente (Feile) angewendet.

Die meisten Metalle lösen sich beim Erwärmen mit Salpetersäure (von der Dichte 1·2) auf. Zinn und Antimon werden dabei in unlösliches Zinndioxyd, resp. Antimonsäure übergeführt, Gold und Platin bleiben unverändert zurück. Nach Beendigung der Einwirkung der Säure, was man daran erkennt, dass bei weiterem Zusatze von Salpetersäure keine Reduktionsprodukte in Gestalt von braunen Dämpfen mehr entweichen, wird die Lösung gegebenenfalls mit dem ungelösten Rückstande auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure aufgenommen. Der ungelöste Teil wird abfiltriert und nach Auswaschen mit Ammoniumsulfid behandelt, wodurch Zinn- und Antimonsäure in Lösung gebracht werden.

Der nach der Behandlung mit Ammoniumsulfid bleibende Rest kann Wismutsulfid enthalten, das gegebenenfalls durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf den beim Aufnehmen des Verdampfungsrückstands mit Salpetersäure nicht gelösten Rest entsteht. Um es in Lösung zu bringen, erwärmt man den nach der Behandlung mit Ammoniumsulfid bleibenden Rest mit (verdünnter) Salpetersäure. Die so erhaltene Lösung wird mit der ersten zur Analyse vereinigt. Gold und Platin werden durch Erhitzen mit Königswasser in Lösung gebracht.

Ein nach Einwirkung der erwähnten Reagenzien noch unlöslicher Rest ist in der Regel auf einen Gehalt an Siliciumdioxyd zurückzuführen, für dessen Auflösung die folgenden Abschnitte nähere Angaben enthalten.

**187. Silikate.** Die Bedeutung der Silikatanalyse für die Geologie rechtfertigte eine eingehendere Behandlung dieses Teils, als sie hier gegeben werden kann. Dementsprechend bezwecken die folgenden Angaben nur die Orientierung über die wichtigsten Grundlagen für die weitere Ausbildung in diesem Spezialgebiete.

Die natürlichen Silikate sind alle bis auf die der Alkalien in Wasser praktisch unlöslich. Die Lösungsvorgänge, die einen Teil der geologischen Reaktionen bilden, bestehen in Umsetzungen mit Wasser, die unter den herrschenden Bedingungen in dem Sinne verlaufen, dass die Silikate hydrolysiert, d. h. in Kieselsäure und Base zerlegt werden. Man darf vermuten, dass die verschiedene Beständigkeit der einzelnen Silikate gegen Wasser in erster Annäherung zu der Löslichkeit in Wasser in der Beziehung steht, dass die Einwirkung des Wassers sich umso rascher und vollständiger vollzieht, je grösser die Löslichkeit des Silikats[1]) in Wasser ist.

Die gebräuchlichsten Methoden zur Aufschliessung der Silikate bestehen darin, dass man Stoffe anwendet, welche die Hydrolyse befördern, resp. dass man schwerlösliche Silikate in leichter lösliche umwandelt. Da die Wirkung des Wassers schematisch ausgedrückt — abgesehen von der Einwirkung des Kohlendioxyds, das in der Natur eine wichtige Rolle spielt (vergl. G. L. 431) — in der Bildung der entsprechenden Base und von Kieselsäure besteht:

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O = 2NaOH + H_2SiO_3$$ [2]),

und diese Umsetzung nach den Sätzen des chemischen Gleichgewichts durch Verminderung der Konzentration der Entstehungsprodukte weiter geführt wird, so ist das einfachste Mittel zur Vermehrung der Hydrolyse die Neutralisation des gebildeten Hydroxylions durch Wasserstoffion (Salzsäure). Dadurch wird ferner bewirkt, dass sich die gebildete und kolloid gelöste Kieselsäure abscheidet.

**188. Aufschluss von Silikaten mit Salzsäure.** Die praktische Ausführung des Aufschlusses besteht darin, dass das gebeutelte

---

[1]) Einige Angaben hierüber finden sich in Brauns Chemischer Mineralogie, Leipzig 1896. S. 398 und folgende.

[2]) Durch diese Formulierung soll mehr der Sinn der Reaktion und die Natur der Reaktionsprodukte als ihre Zusammensetzung angedeutet werden.

(**167**) Silikat mit konzentrierter Salzsäure vermischt und unter öfterem Umrühren mit einem durch Salzsäure nicht angreifbaren Instrument (Glasstab, Porzellanlöffel) — zur Aufhebung der schützenden Wirkung, die die abgeschiedene Kieselsäure auf das unaufgeschlossene Silikat hat — auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wird.

Der lösliche Teil des Rückstands wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Dabei verfährt man so, dass man den Rückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure befeuchtet und nach einigen (15 bis 20) Minuten (wodurch die beim Eindampfen etwa entstandenen basischen Chloride in lösliche verwandelt werden) mit Wasser verdünnt. Die Chloride gehen dann in Lösung, während Kieselsäure zurückbleibt.

In Fällen, in denen eine möglichst sorgfältige Abscheidung der Kieselsäure, die zum Teil mit in Lösung geht, angestrebt wird (die gelöste Kieselsäure macht sich bei der Prüfung der Lösung auf Kationen in der dritten Gruppe störend geltend), wird das Filtrat von der Kieselsäure nochmals mit Salzsäure eingedampft und wie oben behandelt.

Zur Kontrolle für den Erfolg des Aufschlusses wird die abfiltrierte Kieselsäure in einem Platintiegel mit Flusssäure erwärmt (Abzug!), wobei sich die Kieselsäure als Siliciumtetrafluorid:

$$SiO_2 + 4\,HFl = SiFl_4 + 2\,H_2O$$

verflüchtigt.

Zu dem Zwecke wird das getrocknete Filter mit dem ausgewaschenen Inhalte in einem Platintiegel unter Schrägstellung, so dass die zur Verbrennung des Filters erforderliche Luft hinzutreten kann, geglüht; der Rückstand wird nach dem Erkalten etwas angefeuchtet und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und etwa 5 ccm Flusssäure vermischt. Der flüssige Inhalt des Tiegels wird auf dem Luft- oder Wasserbade verdampft. Zur Vertreibung der Schwefelsäure erhitzt man nötigenfalls über dem Brenner.

Bei unvollkommener Zersetzung des Silikats durch Salzsäure bleibt nach der Behandlung mit Flusssäure ein Rückstand, der aus den entsprechenden Fluoriden besteht. Den Rückstand kann man in Salzsäure lösen und mit der anderen salzsauren Lösung zur Prüfung auf Kationen vereinigen oder, falls die Menge beträchtlicher ist, nach Abschnitt (**60**) aufschliessen.

Silikate enthalten nicht selten Titansäure, die sich dann an dieser Stelle findet. Über die Entscheidung hierüber siehe Abschnitt **219**.

**189. Aufschluss von Silikaten mit Alkalikarbonat.** Die Mehrzahl der Silikate, die den Gegenstand vielfacher Untersuchung bilden, gehört zu den weniger löslichen, die daher durch Salzsäure auch nur unvollständig zersetzt werden.

Die Frage, ob ein Silikat durch Salzsäure hinreichend rasch zersetzt wird, lässt sich dadurch entscheiden, dass man eine Probe des gebeutelten Silikats einige Minuten mit konzentrierter Salzsäure kocht, die überstehende Flüssigkeit abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak und Natriumphosphat vermischt. Das Eintreten einer erheblicheren Fällung kann als Massstab für den Erfolg der Einwirkung von Salzsäure angesehen werden (Kolbeck: Plattners Probierkunst mit dem Lötrohre S. 89, Fussnote).

Silikate dieses Charakters werden durch Schmelzen mit der vier- bis sechsfachen Gewichtsmenge von Alkalikarbonat (resp. einem Gemenge von Kalium- und Natriumkarbonat) in die entsprechenden Alkalisilikate verwandelt. Der schematische Ausdruck für diese Umwandlung ist:

$$Al_2(SiO_3)_3 + 3Na_2CO_3 = 3Na_2SiO_3 + Al_2O_3 + 3CO_2.$$

Die Temperatur darf beim Erhitzen des Gemisches nur langsam gesteigert werden, weil bei zu rascher Entwickelung von Kohlendioxyd leicht Verspritzen des Tiegelinhalts eintritt.

Viele Silikate, die sich von Polykieselsäuren ableiten, die zu dem Monohydrat in dem Verhältnisse stehen, dass sie weniger Wasser enthalten: $mH_2SiO_3 - nH_2O$, entwickeln entsprechend mehr Kohlendioxyd.

Der flüssige Inhalt des Tiegels wird schliesslich 15—20 Minuten im Gebläsebrenner erhitzt und dann „abgeschreckt", d. h. noch heiss in kaltes Wasser getaucht, wonach sich die Schmelze leicht vom Tiegel ablöst. Die Schmelze wird im Mörser zerkleinert, der Überschuss des angewendeten Karbonats durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zersetzt, und die durch ausgeschiedene Kieselsäure gallertartige Flüssigkeit wird unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dadurch wird vollständige Zersetzung der gebildeten Alkalisilikate und Abscheidung des Siliciumdioxyds erreicht[1]). — Die Trennung der Chloride von der Kieselsäure wird wie in Abschnitt 188 angegeben ausgeführt.

**190. Aufschluss von Silikaten mit Flusssäure.** Es ist einleuchtend, dass die im vorhergehenden Abschnitte behandelte Aufschlussmethode nur dann zur Anwendung kommen kann, wenn das

[1]) Über das Verhalten von Lösungen von Alkalisilikaten gegen Säuren siehe G. L. 429.

Silikat kein Alkalisilikat ist, resp. wenn auf die Untersuchung mit Bezug auf Alkalien aus irgend einem Grunde verzichtet würde.

Zur Entscheidung, ob ein Silikat Alkalien enthält, wird nach Bunsen eine geringe Menge davon mit kali- und natronfreiem Gips im Platinöhr im Schmelzraume erhitzt. Dabei entstehen Calciumsulfat und die entsprechenden Alkalisulfate, welche der Flamme die entsprechende Färbung erteilen. Zur Beseitigung von Unsicherheiten erhitzt man zum Vergleiche eine Probe des Minerals ohne Zusatz von Gips, resp. ein Gemisch eines Silikats, welches Kalium, resp. Natrium oder Lithium enthält, mit Gips im Schmelzraume der Flamme. Geeigneter zur Entscheidung dieser Frage ist indessen die in Abschnitt (**170**) beschriebene Reduktionsmethode von Hempel mit metallischem Magnesium. Dort findet sich auch die nähere Beschreibung der Ausführung.

Wenn nach dem Ergebnisse der Vorprüfung ein alkalihaltiges Silikat vorliegt, so wird der Aufschluss mit Flusssäure bewirkt, die auf Silikate so einwirkt, dass Siliciumtetrafluorid entweicht, während die Fluoride der Metalle, deren Silikate gegeben waren, entstehen:

$$Na_2SiO_3 + 6HFl = 2NaFl + SiFl_4 + 3H_2O.$$

Die Fluoride werden nach dem folgenden Verfahren unmittelbar in Sulfate verwandelt.

Das Silikat wird in einem Tiegel oder einer Schale aus Platin mit einem Gemische aus gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser befeuchtet, mit 5—10 ccm Flusssäure vermischt und auf dem Wasserbade unter bisweiligem Durchrühren mit einem Platindrahte erwärmt, bis keine Flusssäure, resp. $SiFl_4$ mehr entweicht. Das Eindampfen mit Flusssäure wird zweckmässig wiederholt, und der Überschuss der Schwefelsäure (über die zur Umwandlung der Fluoride in die Sulfate benötigte Menge) wird durch direktes Erhitzen der Schale auf einem Asbestteller verdampft. Die Sulfate werden in Wasser gelöst, resp. auf die in Abschnitt (**181**) beschriebene Weise in Lösung gebracht.

**191. Das Verfahren bei Gegenwart organischer Verbindungen.** Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf Fälle, in denen komplexe Verbindungen mit einem der oben (**116, 138, 156**) behandelten organischen Anionen als Bestandteil vorliegen. Dann machen sich bekanntlich (z. B. **70**) bisweilen Störungen in dem Sinne geltend, dass die Reaktionen der Ionen der Metalle, die den anderen Bestandteil der komplexen Ionen bilden, so abgeschwächt

sind, dass bei Befolgung des oben beschriebenen Gangs zur Untersuchung auf Kationen Abweichungen eintreten.

Das einfachste Mittel zur Zerstörung der komplexen Verbindungen besteht im Glühen des fraglichen Gegenstands bei Zutritt von Luft. Dadurch werden die genannten organischen Komponenten der Komplexe zerstört, während die metallischen, meist praktisch nicht flüchtigen Bestandteile bis auf kleine Verluste, die bei Aufwendung der nötigen Vorsicht so gut wie ausgeschlossen werden können, zurückbleiben. Der Glührückstand wird in Wasser gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Säure gelöst und die Lösung auf die übliche Weise untersucht.

Da sich der störende — in der Bildung komplexer Ionen bestehende — Einfluss der genannten Anionen bei den verschiedenen Kationen in sehr verschiedenem Betrage geltend macht, ist es bisweilen von Interesse, bei einem Gemische, welches mehrere Kationen und Anionen enthält, zu entscheiden, welches Kation „abnorme" Reaktionen zeigt. Diese Aufgabe wird, allerdings nur mit der begrenzten Sicherheit, die qualitativen Methoden überhaupt anhaftet, in der folgenden Weise erledigt. Die fragliche Lösung wird zunächst wie üblich auf Kationen untersucht.

Dabei ist allerdings auf die Möglichkeit zu achten, dass dann bisweilen die Kationen der dritten Gruppe durch Ammoniumsulfid — also in der vierten Gruppe — gefällt werden. Gegebenenfalls ist daher die Lösung von dem damit erhaltenen Niederschlage auf die Kationen der vorhergehenden Gruppen durch die entsprechenden Gruppenreagenzien zu untersuchen.

Die Thatsache, dass die mit Ammoniumsulfid erhaltene Fällung auch Hydroxyde, resp. Sulfide von Kationen aus anderen Gruppen enthält, ist indessen ebenfalls ein Anzeichen dafür, dass *diese Kationen* abnorme Reaktionen zeigen, also Komplexe bilden.

Nach Anwendung der Gruppenreagenzien verbleiben dann in der Lösung nur diejenigen Kationen (abgesehen von $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$ oder $Na^{\cdot}$), die Komplexe bilden. Die Natur dieser Kationen kann durch nochmalige Analyse der Lösung des sonst nur zur Prüfung auf $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ verwendeten Glührückstands bestimmt werden. Zur Analyse auf die Alkaliionen (nach **100**) verwendet man dann die Lösung, aus der die Kationen, die Komplexe bildeten, gefällt wurden.

Diese Art, das Glühen erst vorzunehmen, wenn sich bei der Analyse auf die gewöhnliche Weise *Störungen* herausstellen, ist auch (abgesehen von dem erwähnten besonderen Zwecke) dann richtiger als unmittelbar zu glühen, wenn nach der Vorprüfung Verbindungen der

genannten Anionen vorliegen. Denn in vielen Fällen ist die Zerstörung der organischen Bestandteile unnötig.

**192. Die Untersuchung von organischen Verbindungen** auf die häufigsten Elemente schliesst sich unmittelbar an die im vorigen Abschnitte erörterten Fragen an. Die in Betracht kommenden Elemente sind: Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, die Halogene und Stickstoff. Zur Untersuchung einer Verbindung auf Kohlenstoff erhitzt man in einem Rohre (Glührohr) ein Gemisch der fraglichen Verbindung mit ausgeglühtem Kupferoxyd. Das Gemisch wird noch mit Kupferoxyd überschichtet, und die gebildeten Dämpfe werden in Barytwasser geleitet. Gegebenenfalls entsteht eine Abscheidung von Baryumkarbonat.

Eine Abscheidung von Wasser an den kälteren Stellen ist ein Kennzeichen dafür, dass die Verbindung Wasserstoff enthält.

Die Methoden zur Prüfung einer Verbindung auf Schwefel beruhen einerseits auf der Reduktion zu einer Verbindung, die beim Lösen Schwefelion giebt, andererseits auf der Oxydation zu Sulfation, das mit Baryumion eindeutig gekennzeichnet werden kann. — Zum Reduzieren benutzt man Natrium. Eine kleine Menge der Verbindung wird in einem Glühröhrchen mit einem erbsengrossen Stücke von blankem, durch Abwischen mit Filtrierpapier getrockneten Natrium erhitzt und der Inhalt des noch heissen Röhrchens durch Eintauchen desselben in kaltes Wasser, wobei das Röhrchen springt, in Lösung gebracht. Unzersetztes Natrium bewirkt bisweilen eine ziemlich heftige Reaktion. Das Filtrat, welches gegebenenfalls Natriumsulfid enthält, wird mit Essigsäure und Bleiacetat vermischt, wobei eine Abscheidung von Bleisulfid eintritt. Besonders zur Untersuchung kleiner Mengen eignet sich auch das in Abschnitt (**170**) erwähnte Reduktionsverfahren nach Hempel.

Die Oxydation zu Sulfation kann durch verschiedene Stoffe bewirkt werden, durch Erwärmen mit: konzentrierter Salpetersäure, Salzsäure + Kaliumchlorat, bromhaltiger Salzsäure oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Die Prüfung auf Chlor, Brom und Jod wird mit Silberion ausgeführt, nachdem die Überführung in das entsprechende Ion auf dieselbe Weise wie beim Schwefel durch Erhitzen eines Stückchens Natrium mit einer Probe der Verbindung im Glühröhrchen und durch Auflösen der Schmelze in Wasser (siehe oben) bewirkt worden ist. Vor Zusatz von Silbernitrat wird die Lösung mit Salpetersäure angesäuert. — Stehen nur kleine Mengen eines Stoffs zur Verfügung,

so macht man auch hier mit Vorteil von der Hempelschen Reduktionsmethode Gebrauch.

Nach einer anderen Methode (Carius) wird der Stoff mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt, wobei sich direkt Silberhalogenid bildet.

Der Nachweis, dass eine Verbindung Stickstoff enthält, wird auf die Kennzeichnung von Ammoniak, resp. Cyanion zurückgeführt. Das erstere wird von Verbindungen beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd oder Natronkalk (ein Gemisch von Natrium- und Calciumhydroxyd) in einem Röhrchen entwickelt. Das gegebenenfalls entweichende Ammoniak wird durch die früher (**108**) angegebenen Mittel gekennzeichnet.

Sicherer, weil viele Verbindungen, auch wenn sie Stickstoff enthalten, kein Ammoniak geben, ist die Überführung in Cyanid durch Schmelzen mit metallischem und durch Abwischen mit Filtrierpapier gereinigtem Natrium (resp. Kalium). Die Schmelze wird wie beim Schwefel angegeben gelöst, und die Lösung auf Cyanion mit Hilfe der Bildung von Berliner Blau (**146**) geprüft. Bei sehr kleinem Gehalte an Stickstoff tritt erst nach längerer Zeit eine Fällung, zunächst nur eine blaugrüne Färbung auf.

Gewisse leicht zersetzliche Verbindungen erfordern umständlichere Anordnungen, die eingehender in den Lehrbüchern der organischen Chemie beschrieben sind.

---

## Seltenere Elemente.

**193. Die für die Analyse wichtigsten Eigenschaften der Ionen der selteneren Elemente.** Die Ordnung dieser Elemente geschieht nach dem Verhalten ihrer Ionen zu den Gruppenreagenzien. Nicht aus dem Grunde, um dadurch eine besondere Ähnlichkeit mit den Ionen der entsprechenden Metalle, die in den früheren Teilen des Buchs erwähnt wurden, zum Ausdrucke zu bringen, sondern um die Aufklärung etwaiger Abweichungen beim Analysieren, die auf die Gegenwart von Verbindungen der selteneren Elemente schliessen lassen, zu erleichtern. Ein weiterer Vorteil wird allerdings der sein, dass sich die Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten in dem Verhalten entsprechender Verbindungen dem Gedächtnisse leichter einprägen.

Zur leichteren Orientierung sollen hier die auffälligsten Färbungen, die die Verbindungen der selteneren Elemente der Phosphorsalzperle, resp. beim Verdampfen der Bunsenflamme erteilen, zusammengestellt werden.

Die Färbungen, die der Phosphorsalzperle beim Erhitzen in der Oxydations-, resp. Reduktionsflamme erteilt werden, sind:

| | Oxydations-, | resp. Reduktionsflamme |
|---|---|---|
| Rot: | Cer (heiss). | Titan und Wolfram (bei Gegenwart von Eisen blutrot). |
| Gelb: | Cer (in der Kälte farblos). | — |
| | Uran (kalt gelbgrün). | — |
| Grün: | — | Vanadin. |
| | Molybdän (heiss). | Molybdän (kalt). |
| Blau: | — | Wolfram (kalt). |
| Violett: | — | Titan, Didym. |

Die Bunsenflamme wird gefärbt:

| | | |
|---|---|---|
| karminrot | durch | Lithiumsalze, |
| grün | „ | Thalliumsalze, |
| blaugrün | „ | verbrennendes Tellur, |
| kornblumenblau | „ | „ Selen (Geruch nach Rettig), |
| blauviolett | „ | Indiumsalze, |
| violett | „ | Rubidium- und Cäsiumsalze. |

(vergl. auch die Spektraltafel).

## I. Gruppe.

**194.** Die Elemente, deren Ionen mit Salzsäure Niederschläge geben, sind Thallium (TlCl), Molybdän, Wolfram und Tantal. Von den letzteren werden die entsprechenden Säuren gefällt. Da diese zum Teil im Überschusse von Säure löslich sind und daher noch in einer anderen Gruppe auftreten, werden die Eigenschaften der Ionen dieser Elemente an anderer Stelle erwähnt. Wolframsäure ist unter gewissen Bedingungen in Säuren nicht löslich, worauf an späterer Stelle zur Wahrung des Zusammenhangs mit verwandten Elementen zurückgegriffen werden wird.

**195. Thallium** bildet ein- und dreiwertige Kationen, erstere sind farblos, letztere schwach gelblich gefärbt. Das Thalloion ist beständiger, demgemäss entsteht das Thalliion aus dem Thalloion nur durch die Bethätigung sehr kräftiger Oxydationsmittel wie Chlor oder Permanganat- plus Wasserstoffion.

Thalloion (z. B. eine Lösung von Thallonitrat) giebt mit den Ionen der Halogene lichtempfindliche Niederschläge, deren Löslichkeit vom Chlorid zum Jodid abnimmt. Das Thallojodid ist gelb gefärbt und wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Kennzeichnung des Thalloions am besten geeignet. Die Thallohalogenide sind in Säuren, Ammoniak und Kaliumcyanid nicht erheblich löslicher als in Wasser, dagegen — besonders das Chlorid — in Thiosulfat, woraus mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen ist, dass sich ein komplexes Thallothiosulfation bildet.

Das Hydroxyd, Phosphat und Borat des Thalloions sind leicht löslich, etwas schwerer löslich ist das Karbonat, das dementsprechend aus konzentrierteren Lösungen von Thalloion durch Alkalikarbonatlösung als weisser Niederschlag gefällt wird.

Thallochromat ist gelb gefärbt und auch in Säuren ziemlich schwer löslich. — Mit Chlorplatinsäure (**103**, Fussnote) giebt Thalloion einen in kaltem Wasser sehr schwer löslichen, hellgelben Niederschlag von Thallochlorplatinat, $Tl_2PtCl_6$.

Durch Schwefelwasserstoff wird das braunschwarze Sulfid aus neutralen Lösungen nur unvollständig gefällt, dagegen praktisch vollständig, wenn die Konzentration des Wasserstoffions durch Zusatz eines Acetats vermindert wird. In seinen Löslichkeitsverhältnissen steht das Thallosulfid etwa zwischen denen des Eisens und Zinks. Durch Ammoniumsulfid wird Thalloion auch praktisch vollständig als Thallosulfid gefällt. Der schwächer ausgeprägte Kationencharakter

des Thalliions äussert sich auch darin, dass die entsprechenden Salze in Lösung stärker hydrolysiert sind.

Mit Alkalilaugen giebt Thalliion einen braunen Niederschlag von Hydroxyd, der im trocknen Zustande die Zusammensetzung TlO(OH) hat. — Die Thallihalogenide zerfallen freiwillig in das entsprechende Thallohalogenid und Halogen. Die Beständigkeit ist beim Chlorid am grössten.

Für die analytische Kennzeichnung der Thalliumverbindungen ist besonders die Eigenschaft wichtig, dass die Dämpfe grünes Licht aussenden. Diese Eigenschaft kann zur Erkennung des Thallochlorids in einem Gemenge mit den Chloriden der Ionen der ersten Gruppe (**5**) dienen.

### II. Gruppe.

Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag kann die Sulfide folgender Elemente enthalten: Platin (**196**), Palladium (**197**), Rhodium (**198**), Iridium (**199**), Osmium (**200**), Ruthenium (**201**), Gold (**203**), Selen (**205**), Tellur (**206**), Molybdän (**204**), Germanium (**207**) und Gallium (**221**).

**196. Platin** tritt in zwei Wertigkeitsstufen, der zwei- und vierwertigen auf. Für die Analyse sind weniger die Eigenschaften der entsprechenden Kationen, deren Kationencharakter nur schwach ausgebildet ist (G. L. 760), von Interesse. Vielmehr spielen in dieser Beziehung besonders die komplexen Anionen mit den Halogenen eine wichtige Rolle. Die Ionen, die der zwei-, resp. vierwertigen Stufe (s. Abschnitt **165**)[1]) entsprechen, haben die Zusammensetzung $PtCl_4''$, resp. $PtCl_6''$, und sie werden Chlorplatinit-, resp. Chlorplatination genannt. Da das Chlorplatination gegenüber dem ersteren das beständigere und demgemäss das wichtigere ist, sollen hier nur dessen Eigenschaften Erwähnung finden.

Mit Kalium- und Ammoniumion giebt Chlorplatinsäure (die man durch Auflösen von Platin in einem Gemische von Salz- und Salpetersäure und Eindampfen zur Trockne erhält) die schon erwähnten charakteristischen Niederschläge (**103, 109**).

Mit Alkalijodid giebt die Säure eine intensiv dunkelrote Färbung. Die Einzelheiten dieser Reaktion sind noch nicht vollständig aufgeklärt, indessen findet nur in untergeordnetem Betrage gemäss der Umsetzung:

$$PtCl_6'' + 2J' = PtCl_4'' + 2Cl' + J_2$$

[1]) Hier ist die Wertigkeit des Chlors als bekannt, und zwar nach der Zusammensetzung von HCl gleich eins angenommen. Der Summensatz (s. o.) ergiebt dann, dass die Wertigkeit für Chlor eine negative Zahl ist.

Abscheidung von Jod statt; denn beim Ausschütteln der Lösung mit Chloroform wird dieses nur schwach rosa gefärbt.

Mit Silbernitrat giebt die Lösung kein Silberchlorid — gemäss der Thatsache, dass sie nur wenig Chlorion enthält —, sondern einen hellbraunen Niederschlag der Zusammensetzung $Ag_2PtCl_6$. Derselbe ist in Ammoniak nur unerheblich, dagegen in Alkalicyanid und Thiosulfat löslich.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Chlorplatinsäure entsteht erst nach längerer Zeit eine schwarze Fällung von $PtS_2$ (da die Lösung äusserst wenig Platinion enthält). Das Platinsulfid ist in Salz- und Salpetersäure unlöslich, dagegen in einem Gemische von beiden löslich. — Vom Quecksilbersulfid, mit dem es in dieser Hinsicht übereinstimmt, kann es auf Grund der Flüchtigkeit des letzteren beim Erhitzen getrennt werden. — In Alkali-, resp. Ammoniumpolysulfiden ist es löslich, doch ist auch der davon nicht gelöste Teil der Sulfide auf Platinsulfid zu untersuchen.

Von der Chlorgoldsäure unterscheidet sich die Chlorplatinsäure durch grössere Beständigkeit gegenüber Reduktionsmitteln (Ferrosulfat). Die Chlorplatinsäure wird dadurch in saurer Lösung nicht, dagegen bei Gegenwart von Alkali reduziert, die Chlorgoldsäure auch in saurer Lösung. Andere Reduktionsmittel, wie Ameisensäure, Glycerin + Natronlauge, reduzieren Chlorplatinsäure zu Platin, Zinnchlorür zu chlorplatiniger Säure. — Die Lösungen der letzteren sind dunkler gefärbt, beim Einleiten von Chlor erfolgt Oxydation zu Chlorplatinsäure unter Annahme einer helleren Farbe.

Das Platintetrachlorid, welches aus der Chlorplatinsäure beim Erhitzen in einer Chloratmosphäre entsteht, zeigt beim Auflösen in Wasser das Verhalten einer zweibasischen Säure (Miolati, Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 445. 1901). Dies beruht darauf, dass Wasser mit $PtCl_4$ die Verbindung $PtCl_4 . H_2O$ bildet. Die Anionen dieser Verbindung sind $PtCl_4OH'$, resp. $PtCl_4O''$ (in zweiter Stufe). Die Lösungen sind wenig beständig, indem eine weitere Einwirkung von Wasser in dem Sinne erfolgt, dass Cl durch OH ersetzt wird, während gleichzeitig $H^{\cdot}$ und $Cl'$ entstehen. Diese Hydrolyse wird durch Belichtung und durch Platinmohr katalytisch (**162**) beeinflusst. (Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 257. 1900.)

**197. Palladium** bildet zwei- und vierwertige Ionen, von denen wegen der geringen Beständigkeit der letzteren nur die Eigenschaften der ersteren für die Analyse von Wichtigkeit sind.

Mit Kaliumjodid giebt Palladoion schwarzes Palladojodid $PdJ_2$ (sehr empfindliche Reaktion), welches im Überschusse von Jodion mit brauner Farbe löslich ist. In Ammoniak ist das Jodid ebenfalls löslich unter Bildung eines $NH_3$-haltigen Komplexes.

Mit Quecksilbercyanid giebt Palladoion einen gelblichweissen, amorphen Niederschlag des entsprechenden Cyanids, $Pd(CN)_2$, das in Ammoniak und Kaliumcyanid löslich ist. Vermutlich ist der Grund für die letztere Erscheinung die Bildung eines komplexen Ions $Pd(CN)_4''$.

Durch Schwefelwasserstoff wird schwarzes Palladosulfid gefällt, welches in Ammoniumsulfid nicht, dagegen in Salz- und Salpetersäure löslich ist.

Durch die schon im vorigen Abschnitte genannten Reduktionsmittel wird Palladoion zu metallischem Palladium reduziert. Weitere, in der gleichen Weise wirksame Stoffe sind Kohlenoxyd und Alkohol.

Von der höheren Oxydationsstufe giebt es ein komplexes, beispielsweise ein dem Chlorplatination analog zusammengesetztes Ion, $PdCl_6''$; das letztere giebt mit $K^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ schwer lösliche Verbindungen.

**198. Rhodium.** Die folgenden Reaktionen beziehen sich auf das Ion der dreiwertigen Stufe, welche unter den gebräuchlichen Bedingungen die beständigste ist.

Mit Kali- oder Natronlauge giebt eine Lösung beispielsweise von Rhodiumchlorid bei Zusatz von etwas Alkohol eine schwarzbraune Fällung des Hydroxyds. Ohne Zusatz von Alkohol entsteht langsam eine gelbe Fällung eines wasserhaltigen Hydroxyds, welches im Überschusse von Alkalilauge löslich ist.

Beim Erwärmen mit Kaliumnitrit entsteht eine orangegelbe Fällung von Kaliumrhodiumnitrit. Da das entsprechende Natriumsalz leichter löslich ist, muss zu der Lösung, wenn man von Natriumnitrit ausgeht, Kaliumion (-chlorid) gegeben werden.

Durch Schwefelwasserstoff wird beim Erwärmen ein in Ammoniumsulfid unlöslicher, in Salpetersäure löslicher Niederschlag von Rhodiumsulfid gefällt.

Gegen Reduktionsmittel verhält sich eine Rhodiumchloridlösung wie eine Lösung von Platinchlorid.

**199. Iridium.** Von den Verbindungen der drei Oxydationsstufen dieses Elements sind die, welche der niedrigsten, zweiwertigen Verbindungsstufe entsprechen, sehr unbeständig. Analog dem Platin entsprechen den beiden höheren, der vier-, resp. dreiwertigen Oxydationsstufe, die Anionen, $IrCl_6''$, resp. $IrCl_6'''$[1]).

---

[1]) Das Ion $IrCl_6''$ entspricht der höheren Wertigkeitsstufe gemäss der in Abschnitt 53 u. 163 erwähnten Regel. Dass es der vierwertigen Stufe entspricht, ergiebt sich nach 165, wenn man die Wertigkeit des Chlors als bekannt, und zwar nach der Zusammensetzung von HCl gleich eins annimmt. Der Summensatz ergiebt für die Wertigkeit des Chlors eine negative Zahl (s. o. und 195).

Diese Ionen stehen in der Beziehung zu einander, dass Iridichlorion durch Reduktionsmittel wie $SO_2$, $H_2S$, Ferroion und Stannoion zu Iridochlorion reduziert wird. Chlorplatination zeigt diese Eigentümlichkeit nicht.

Mit K˙ und $NH_4$˙ giebt das Iridichlorion krystallinische, aber dunkler (als die entsprechenden Chlorplatinate) gefärbte Niederschläge. Das Iridochlorid giebt mit Kaliumsalzen keine schwer lösliche Verbindung.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff werden Iridiverbindungen zu Iridoverbindungen reduziert, welche eine in Ammoniumsulfid lösliche braune Fällung von $Ir_2S_3$ geben.

Besonders charakteristisch für Iridiumsalze ist die Abscheidung eines weissen, auch in Säuren schwer löslichen Niederschlags, wenn die Lösung von Iridiumchlorid mit einem Überschusse von Kaliumnitrit erhitzt wird.

**200. Osmium.** Von den verschiedenen Oxydationsstufen, in denen Osmium zwei-, drei-, vier-, sechs- und achtwertig ist, sind für die Analyse nur die Eigenschaften der höchsten bekannten Sauerstoffverbindung, der Überosmiumsäure, und der Verbindungen, in welchen Osmium vierwertig ist, von Interesse.

Das Osmiumtetroxyd entsteht bei Einwirkung starker Oxydationsmittel auf das fein verteilte Metall, durch Glühen bei Zutritt von Sauerstoff, wobei die Flamme hell leuchtet, durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure, resp. Königswasser, ferner beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter, resp. Chlorat. Für die Überosmiumsäure, $OsO_4$, sind die grosse Flüchtigkeit und ein stechender, an Chlor erinnernder Geruch charakteristisch. Beim Erhitzen der wässerigen Lösungen, resp. der Lösungen der Salze verflüchtigt sich gleichfalls Osmiumtetroxyd. Das Destillat von den Lösungen giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nach Ansäuern mit Salzsäure eine schwarzbraune, in Ammoniumsulfid unlösliche Fällung von Tetrasulfid.

Dass eine Lösung von Alkaliosmiat ein Destillat giebt, welches Überosmiumsäure enthält, ist ein Anzeichen dafür, dass die Salze stark hydrolysiert sind. Daraus folgt weiter, dass der Säurecharakter bei der Überosmiumsäure nur in schwachem Grade entwickelt ist.

Indigo wird durch Überosmiumsäure entfärbt. Ferrosalze bewirken eine Abscheidung von Dioxyd.

Der vierwertigen Stufe gehört das Kaliumsalz $K_2OsCl_6$ an, das sich, z. B. beim Erhitzen von Osmium mit Kaliumchlorid im Chlorstrome,

bildet. Dasselbe ist zum Unterschiede gegenüber dem entsprechenden Platinsalze leicht löslich. Die Lösung enthält jedenfalls das Anion $OsCl_6''$ und das Kation $Os''''$; denn Alkalilauge, Ammoniak und Alkalikarbonatlösung fällen nach längerer Einwirkung braunes Tetroxydhydrat.

Mit Silbernitrat entsteht ein dunkel-olivengrüner Niederschlag, der bei Einwirkung von Ammoniak zerfällt und einen ziegelroten Niederschlag hinterlässt.

Durch Schwefelwasserstoff wird braunes Osmiumdisulfid gefällt.

Beim Erhitzen mit Gerbsäure, resp. mit Alkohol unter Zusatz von Salzsäure findet unter Blaufärbung Reduktion zur zweiwertigen Stufe statt; ameisensaures Natrium und metallisches Zink reduzieren zu Metall.

Beim Erhitzen der Lösung mit verdünnter Salpetersäure entsteht Überosmiumsäure, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

**201.** Das **Ruthenium** steht in Bezug auf die Mannigfaltigkeit seiner Verbindungsverhältnisse dem Osmium sehr nahe. Das Rutheniumtetroxyd entsteht unter entsprechenden Bedingungen wie das Osmiumtetroxyd, erfordert allerdings höhere Temperatur und stärkere Oxydationsmittel. Es ist krystallinisch, leicht flüchtig und besitzt einen stechenden Geruch.

Entsprechend der Thatsache, dass Rutheniumtetroxyd weniger leicht entsteht, ist es auch unbeständiger als Osmiumtetroxyd. Beim Sublimieren des trockenen Tetroxyds findet explosionsartige Zersetzung statt. Im gelösten Zustande geht es in niedere Oxydationsstufen über zum Unterschiede von Osmiumtetroxyd, welches unverändert flüchtig ist.

Von den Verbindungen der niedrigen Stufen sind die der dreiwertigen, die bei freiwilliger Zersetzung oder durch Reduktionsmittel (Alkohol) aus den höheren entstehen, die beständigsten.

Die Lösung des Rutheniumtrichlorids ist gelb gefärbt, trübt sich aber nach einiger Zeit, resp. beim Erhitzen oder nach Zusatz von Kali- oder Natronlauge unter Abscheidung von braunem Hydroxyd.

Mit Kaliumnitrit giebt die Lösung des Chlorids, resp. des Kaliumrutheniumchlorids, $K_2RuCl_5$, eine gelbe Lösung (Gibbs), die nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniumsulfid eine charakteristische karmoisinrote Färbung annimmt. Die Unterscheidung der Verbindungen des Rutheniums von denen anderer Platinmetalle gründet sich darauf, dass das feste Kaliumrutheniumnitrit in Alkohol löslich ist. Die alkoholische Lösung wird mit Ammoniumsulfid geprüft. Sie giebt,

wenn sie Kaliumrutheniumnitrit enthält, damit eine karmoisinrote Färbung.

Mit Kaliumrhodanid giebt die Lösung des Chlorids bei Abwesenheit der Ionen anderer Platinmetalle nach einiger Zeit eine purpurrote Färbung.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff tritt nach einiger Zeit Abscheidung eines dunkel gefärbten Niederschlags von unbestimmter Zusammensetzung ein, der in Salpetersäure löslich ist. In Ammoniumsulfid ist der Niederschlag auch etwas löslich, wobei die Flüssigkeit eine charakteristische blaue Farbe annimmt.

Durch Zink wird das Trichlorid reduziert; dabei wird die Lösung wahrscheinlich infolge Bildung von Dichlorid zunächst lasurblau, schliesslich tritt Entfärbung unter Reduktion zu Metall ein.

**202. Trennung der Platinmetalle.** Diese hier beschriebene Methode ist von F. Mylius und R. Dietz[1]) speziell zur qualitativen Analyse eines Gegenstands auf die in Abschnitt (**196**—**201**) erwähnten Metalle, resp. ihrer Verbindungen angegeben worden.

Die Metalle werden, wenn sie in kompakter Form als Legierung vorliegen, da sie in diesem Zustande viel schwieriger aufschliessbar sind, mit der mehrfachen Gewichtsmenge von Zink in einer Atmosphäre von Leuchtgas geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Salzsäure behandelt, wobei Zink und andere Metalle gelöst werden. Die Platimetalle (auch Gold) liegen dann in einer Form vor, in welcher sie — ausser Iridium und Ruthenium — aufschliessbar sind. Das trockene Metallgemisch wird in einem Strome von Sauerstoff in einem Porzellanschiffchen zur Rotglut erhitzt; das dabei entweichende Osmiumtetroxyd wird in Natronlauge aufgefangen und nach Abschnitt **200** nachgewiesen. Der nicht flüchtige Rest wird mit Natriumchlorid gemengt und im Chlorstrome erhitzt. Der in Wasser (eventuell auch nach Wiederholung des Verfahrens) nicht lösliche Rückstand besteht aus Iridium und Ruthenium. Die Lösung kann Chloride von Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Ruthenium enthalten, ferner Goldchlorid. Letzteres kann durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entfernt werden.

Die (gegebenenfalls von Äther durch Erwärmen befreite) Lösung wird unter Zusatz von Ammoniumacetat mit Ameisensäure unter Verschluss des Kolbens mit einer etwa 1 m langen, oben offenen Glasröhre (zur Kondensation flüchtiger Verbindungen) erwärmt, wobei die gelösten Metalle reduziert werden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3187 (1898).

Liegt eine Lösung von Platinmetallen vor, so wird dieselbe mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und in einer Retorte zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe werden in Natronlauge aufgefangen. Aus dem Rückstande in der Retorte wird, wie beschrieben, das Goldchlorid entfernt und dann die Reduktion ausgeführt.

Zur Entfernung anderer Metalle wird das Metallgemisch mit warmer Salzsäure ausgezogen, der Rückstand getrocknet, mit Natriumchlorid gemischt und im Chlorstrome geglüht. Der in Wasser gegebenenfalls nicht lösliche Teil wird nochmals im Chlorstrome erhitzt und mit Wasser ausgezogen. Der dabei unlösliche Teil wird auf Iridium und Ruthenium verarbeitet.

Aus der möglichst gesättigten wässerigen Lösung wird durch Zusatz einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid Ammoniumchlorplatinat gefällt. Enthält der Niederschlag auch die entsprechenden Iridium- und Rutheniumsalze, so ist derselbe dunkler gefärbt.

Gegebenenfalls wird derselbe in wenig warmem Wasser gelöst, etwas Hydroxylaminhydrochlorid hinzugegeben (die Iridium- und Rutheniumverbindungen werden dadurch reduziert), und nach Erkalten wird wiederum mit Ammoniumchlorid gefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird zur Trockne verdampft, der Rückstand durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reduziert, und die erhaltenen Metalle werden im Silbertiegel mit Kaliumhydroxyd und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze wird nach Erkalten mit Wasser behandelt, die abfiltrierte Lösung mit Chlor gesättigt und aus einer Retorte destilliert, solange die Dämpfe gefärbt (Ruthentetroxyd) übergehen. Der Dampf wird durch Alkohol, welcher mit verdünnter Salzsäure angesäuert ist, geleitet. Eine gelbbraune Färbung deutet auf Ruthenium, auf dessen Gegenwart man prüft, indem man ammoniakalisch macht und mit etwas Thiosulfat erwärmt. Gegebenenfalls tritt eine intensiv rotviolette Färbung auf.

Iridium bleibt beim Ausziehen mit Wasser zurück und wird nach Auswaschen und Trocknen durch Erhitzen mit Natriumchlorid im Chlorstrome aufgeschlossen. Die erhaltene Lösung wird mit Ammoniumchlorid gefällt.

In der gleichen Weise wird der Teil behandelt, der nach Entfernen des Osmiums nach zweimaligem Erhitzen im Chlorstrome ungelöst geblieben ist.

Das Filtrat von der ersten Fällung mit Ammoniumchlorid, welches die Ionen des Palladiums und Rhodiums enthalten kann, wird mit überschüssigem Ammoniak langsam zur Trockne verdampft und der

Rückstand aus möglichst wenig verdünntem, warmem Ammoniak umkrystallisiert. Aus dem Filtrate von den etwaigen dunklen Flocken scheidet sich Rhodiumion (als Chlorpurpureochlorid) in gelblichen Krystallen von der Zusammensetzung $Rh(NH_3)_5Cl_3$ ab. — Das Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure vermischt, wobei sich Palladiumion als Palladosamminchlorid, $Pd(NH_3)_2Cl_2$, abscheidet. Zur Kennzeichnung des Palladiums wird der Niederschlag durch Glühen im Wasserstoffstrome reduziert und der Rückstand mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt. Die Lösung wird mit Quecksilbercyanid geprüft.

**203. Gold** ist in seinen Verbindungen ein- und dreiwertig. Die einwertigen sind im gelösten Zustande aber ziemlich unbeständig — die Halogenide zerfallen nach dem Schema:

$$3\,AuCl = AuCl_3 + 2\,Au$$

freiwillig in die niedere und höhere Oxydationsstufe. Für die Kennzeichnung des Goldes kommen daher im wesentlichen nur die Eigenschaften der dreiwertigen Verbindungen in Betracht.

Die Lösung des Goldchlorids enthält das Kation $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, ferner in gewissem Betrage die Anionen $AuOCl_3H'$, resp. $AuOCl_3''$[1]) der Säure $AuOCl_3H_2$, die sich beim Lösen von Goldchlorid in Wasser bildet. Vergl. die Anmerkung über die entsprechende Verbindung des Platintetrachlorids: $PtCl_4.H_2O$ in Abschnitt **196**.

Eine konzentrierte Lösung giebt mit Alkalilauge eine rotbraune Fällung von Aurihydroxyd, $Au(OH)_3$, welches im Überschusse der Lauge (zu Auraten) und in Säuren löslich ist. Dies ist ein Zeichen, dass das Hydroxyd amphoteren (**47**) Charakter hat. Die Aurate enthalten das Anion $AuO_2'$.

Ammoniak verhält sich ganz anders: es giebt mit der Lösung eine schmutziggelbe Fällung von der Zusammensetzung $AuN_2H_3.3\,H_2O$, die im trockenen Zustande bei kräftiger mechanischer Berührung oder beim Erwärmen heftig explodiert und deshalb „Knallgold“ heisst.

Auriion ist in Gegenwart oxydierbarer Stoffe ziemlich unbeständig,

---

[1]) Obwohl schon betont wurde, dass Gold in der Säure $AuOCl_3H_2$ und dementsprechend auch in deren Ionen dreiwertig ist, so soll doch unter Vernachlässigung dieser Kenntnis die Frage noch mit Hilfe der in Abschnitt (**165**) angegebenen Regel beantwortet werden. Die Summe der Wertigkeiten der Elemente, die elementare Anionen bilden, ist fünf, drei kommen auf Chlor (siehe auch **196**, Fussnote), zwei auf Sauerstoff (Sauerstoff vermag zweiwertige Anionen $O''$ zu bilden). Die Summe der Wertigkeiten der Elemente, die positive Ionen bilden (Wasserstoff), und der Ionenwertigkeit ist zwei; die Differenz und daher die Wertigkeit des Goldes ist drei.

so werden Ferroion, Stannoion, Zink, Kupfer, Formaldehyd, Oxalsäure, schweflige Säure und viele andere Stoffe dadurch oxydiert, während sich Gold abscheidet. Besonders charakteristisch ist das Verhalten zu Stannoion. Dies wird zu Stanniion oxydiert, wobei ein Niederschlag entsteht, dessen Farbe nach der Konzentration der verwendeten Lösung zwischen rosa bis purpurrot liegt. Der Niederschlag wird hiernach auch Goldpurpur genannt. Nach Zsigmondy ist derselbe ein Gemenge von kolloidalem Golde und kolloidaler Zinnsäure, welche durch die Hydrolyse des Stanniions:

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4H^{\cdot}$$

entsteht. Diese Reaktion ist wegen der Deutlichkeit der Färbung auch in sehr verdünnten Lösungen sehr empfindlich. Die Empfindlichkeit wird noch gesteigert, wenn man die Goldlösung erhitzt und zur Stannochloridlösung giebt.

Eine andere sehr empfindliche Reaktion (Vanino und Seemann) ist die unter Entwickelung von Sauerstoff erfolgende Abscheidung von Gold, wenn zu einer Goldchloridlösung eine alkalische Wasserstoffperoxydlösung gegeben wird. Bei sehr verdünnten Lösungen tritt an Stelle der schwarzen Goldabscheidung eine mehr oder weniger tiefe blaue Färbung ein.

Durch Schwefelwasserstoff wird aus einer heissen Lösung ein brauner Niederschlag von metallischem Golde, in der Kälte schwarzes Goldsulfid gefällt; gleichzeitig entsteht Schwefelsäure. Die entsprechenden Schemata sind:

$$8AuCl_3 + 3H_2S + 12H_2O = 8Au + 24HCl + 3H_2SO_4,$$
$$8AuCl_3 + 9H_2S + 4H_2O = 4Au_2S_3 + 24HCl + H_2SO_4.$$

Die Niederschläge sind in Alkalipolysulfidlösung beim Erwärmen löslich, es bildet sich dabei das Sulfaurat mit dem Ion $AuS_3'$. (Nach welchen Reaktionsgleichungen?) Beim Ansäuern scheidet sich das Sulfid wieder ab. Durch Säuren wird das letztere nicht zersetzt, wohl aber durch Königswasser.

Eine weitere Eigentümlichkeit des Goldes ist die, dass sich beim Auflösen von Gold oder Goldsulfid in Königswasser und beim Verdampfen der Lösung, ähnlich der Chlorplatinsäure, Chlorgoldsäure, $HAuCl_4$, bildet. Deren Ionen sind $H^{\cdot}$ und $AuCl_4'$, wie sich daraus ergiebt, dass die Lösung mit Silbernitrat eine lederbraune Fällung giebt. Beim Übergiessen der ausgewaschenen Fällung mit Ammoniak ändert sich die Farbe in die schmutziggelbe des Knallgoldes, während das Filtrat beim Ansäuern eine Fällung von Silberchlorid giebt.

Mit Kaliumcyanid giebt Goldchlorid eine farblose Lösung, die das komplexe Anion $Au(CN)_4'$ enthält.

Für feste Goldverbindungen ist ferner die leichte Reduzierbarkeit noch charakteristisch. Das metallische Gold ist duktil.

**204. Molybdän.** Von den verschiedenen Oxydationsstufen dieses Elements sind besonders mit Bezug auf die Analyse die Eigenschaften der Sauerstoffverbindungen, in denen Molybdän sechswertig ist, von Interesse, da die entsprechenden Stoffe beim Behandeln der natürlich vorkommenden Molybdänverbindungen mit Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure oder Königswasser, entstehen. — Das Trioxyd (ebenso die Säuren, die sich daraus durch Aufnahme von Wasser ableiten) ist ausserdem die beständigste Sauerstoffverbindung. Molybdäntrioxyd ist in Säuren und Alkalien löslich. Um geglühtes Trioxyd in Lösung zu bringen, wird es mit Alkalikarbonat geschmolzen.

Das dem Trioxyd entsprechende Hydrat $H_2MoO_4$ erhält man als weissen, in Wasser wenig löslichen Stoff, wenn die Lösung eines Molybdats angesäuert wird. Die Molybdänsäure ist sowohl in Säuren wie in Alkalien löslich, was auf den amphoteren Charakter derselben hindeutet. Mit Phosphor-, Arsen und anderen Säuren bildet Molybdäntrioxyd komplexe Säuren (vergl. G. L. 748).

Die Alkalimolybdate, deren Lösungen das Ion $MoO_4''$ enthalten, geben mit sauren Lösungen von Phosphaten (**127**), resp. Arseniaten (**133**) nur dann die charakteristische gelbe Fällung, wenn gleichzeitig Ammoniumion zugesetzt wird, entsprechend der Thatsache, dass Ammonium einen Bestandteil des Niederschlags bildet.

Durch Reduktionsmittel: Zink, Zinn, Stanno-, Ferro- und Merkuroion, werden saure Lösungen von Molybdänsäure reduziert; es tritt zunächst Blaufärbung und schliesslich Braunfärbung (welche der dreiwertigen Stufe eigentümlich ist) ein.

Durch Schwefelwasserstoff wird aus einer Lösung von Molybdänsäure braunes Trisulfid, $MoS_3$, gefällt; zunächst tritt hierbei Blaufärbung ein.

Die Fällung als Sulfid ist unvollständig, am bequemsten wird die Fällung erreicht, wenn das Filtrat der vierten Gruppe angesäuert wird. Dies hängt damit zusammen, dass das Trisulfid in Ammoniumsulfid unter Bildung von Sulfomolybdation löslich ist, und dass dieses auch entsteht, wenn eine Molybdatlösung mit Ammoniumsulfid vermischt wird. Beim Ansäuern fällt das Sulfid (entsprechend den früher (**24**) beschriebenen Verhältnissen) aus. Durch Säuren wird Molybdänsulfid langsam zersetzt.

Um das Trisulfid auf Molybdänsäure zu verarbeiten, wird das trockene Sulfid in einem geneigten Tiegel unter Luftzutritt erhitzt, „geröstet“. Dabei geht es in Trioxyd über, und dieses wird in Ammoniak

oder Alkalilauge gelöst. Durch Säuren wird aus der Lösung Molybdänsäure gefällt.

Eine saure Lösung von Molybdänsäure giebt mit KCNS eine gelbe Färbung, die entsprechende Verbindung löst sich in Äther mit rotgelber Farbe, die bei Zutritt von Luft fuchsinrot wird. Durch Zusatz eines Reduktionsmittels, wie Zink, Thiosulfat oder Schwefelwasserstoffwasser kann die Reaktion sehr viel deutlicher gemacht werden. Dementsprechend geben auch die blauen oder braunen Lösungen niederer Oxydationsstufen dieselbe Erscheinung. Durch Zusatz von Ammoniak oder Natriumphosphat wird die Färbung aufgehoben, beim Ansäuern tritt sie aber wieder ein. Diese Reaktion ist für die Molybdänverbindungen charakteristisch. Die Einzelheiten des chemischen Vorgangs sind noch unaufgeklärt. Molybdänverbindungen färben die Boraxperle beim Erhitzen in der Reduktionsflamme grün bis braun.

**205. Selen** bildet wie Schwefel zwei Reihen von Sauerstoffverbindungen, deren Hydrate der schwefligen, resp. Schwefelsäure entsprechen. Für die Analyse sind vorwiegend die Eigenschaften der selenigen und Selensäure von Bedeutung. — Diese stehen in der Beziehung zu einander, dass die Selensäure nur durch starke Oxydationsmittel (Einwirkung von Chlor, Schmelzen mit Salpeter) aus der niederen Stufe entsteht und entsprechend mit Salzsäure unter Übergang in selenige Säure Chlor entwickelt. Indigolösung wird von Selenation bei Gegenwart von Wasserstoffion entfärbt.

Auf diese Eigenschaft gründet sich die Unterscheidung des Selenations vom Sulfation, mit welchem es darin übereinstimmt, dass es mit Baryumion einen in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag giebt.

Selenige Säure ist Oxydationsmittel gegenüber Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Stannoion und Metallen, wie Zink und Eisen in saurer Lösung. Die Oxydation dieser Stoffe erfolgt unter Übergang der selenigen Säure in Selen, welches sich bei rascher Bildung als roter, bei langsamerer als schwarzer Niederschlag abscheidet. Das rote Selen geht bei höherer Temperatur in das schwarze über.

Die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff erfolgt unter Oxydation des letzteren zu Schwefel, welcher mit Selen eine hellgelbe Fällung von veränderlicher Zusammensetzung bildet, da unter den gewöhnlichen Bedingungen meistens nicht nur der Vorgang:

$$\underbrace{2H^{\cdot} + SeO_3''}_{} + \underbrace{4H^{\cdot} + 2S''}_{} = 3H_2O + 2S + Se,$$

sondern gleichzeitig Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel-

säure stattfindet. Der Niederschlag ist in Kaliumcyanid und Ammoniumsulfid löslich.

Selenverbindungen geben beim Erhitzen in der Reduktionsflamme einen ähnlichen Geruch wie fauler Rettig.

Die nicht leuchtende Flamme wird durch Selenverbindungen kornblumenblau gefärbt.

**206. Tellur** schliesst sich in Bezug auf die Zusammensetzung und viele andere Eigenschaften seiner Verbindungen vollkommen dem Selen an.

Das Dioxyd, welches beim Verbrennen von Tellur entsteht, wobei sich die Flamme lebhaft blau färbt, ist in Wasser ziemlich wenig löslich. Das entsprechende Hydrat, die tellurige Säure, $H_2TeO_3$, das man z. B. durch Oxydation von Tellur mit Salpetersäure erhält, ist in Wasser ziemlich wenig löslich und hat amphoteren Charakter.

. Durch Schwefeldioxyd und andere Reduktionsmittel (vergl. **205**) wird das Hydrat des Dioxyds, die tellurige Säure, zu Tellur reduziert, welches sich als schwarzer Niederschlag abscheidet.

Tellur giebt beim Schmelzen mit Kaliumcyanid Kaliumtellurcyanid. Aus der Lösung fällt indessen das Tellur (zum Unterschiede von Selen) bei Zutritt von Luft wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Tellur mit roter Farbe, beim Verdünnen fällt es als schwarzes Pulver aus. — Selen löst sich dagegen mit grüner Farbe und fällt als rotes Pulver aus.

Die Tellursäure, die durch Einwirkung starker Oxydationsmittel auf tellurige Säure entsteht, hat ausgeprägteren Säurecharakter als jene. Sie ist ähnlich der Selensäure Oxydationsmittel für Salzsäure. Telluration unterscheidet sich von Selenat- und Sulfation dadurch, dass das Baryumsalz leichter löslich ist als das entsprechende Baryumselenat, resp. -sulfat.

Die Tellursäure ist im frisch gefällten Zustande in Wasser ziemlich reichlich löslich; die Auflösung erfolgt indessen nur langsam. Beim Erhitzen giebt das Hydrat $H_2TeO_4 . 2 H_2O$ Wasser ab; das Produkt ist in Säuren und Alkalien erheblich weniger löslich und besteht nicht nur aus wasserfreier Säure, $H_2TeO_4$, sondern enthält nach Gutbier [1]), je nach den Herstellungsbedingungen gleichzeitig Anhydrid, $TeO_3$, und Dioxyd, $TeO_2$.

Schwefelwasserstoff bewirkt in einer Lösung von Tellur- und telluriger Säure eine braune, in Ammoniumsulfid lösliche Fällung, die anscheinend nicht nach konstanten Verhältnissen zusammengesetzt ist (vergl. vorigen Abschnitt).

---

[1]) Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 24 (1902).

**207. Germanium.** Die Angaben über die für die Analyse wichtigen Eigenschaften der Verbindungen dieses Elements können wegen der geringen Verbreitung in der Natur sehr kurz gefasst werden. Nötigenfalls können die Einzelheiten in der Abhandlung von Cl. Winkler[1]), dem Entdecker dieses Elements, nachgelesen werden.

Das Sulfid des Germaniums zeigt mit Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse nahe Beziehungen zu denen des Antimons und Arsens. Es unterscheidet sich von ihnen dadurch, dass das Sulfogermaniumsäureion ($GeS_3''$) zur Zersetzung nach:

$$GeS_3'' + 2H^{\cdot} = GeS_2 + H_2S$$

höhere Konzentrationen von Wasserstoffion benötigt. Das Sulfid sieht weiss aus und ist in Wasser löslich. Durch Schwefelwasserstoff wird Germaniumsulfid nur bei Gegenwart von viel Salz- oder Schwefelsäure gefällt.

Durch Rösten und darauffolgendes Abrauchen mit Salpetersäure kann das Disulfid in das entsprechende Dioxyd verwandelt werden. Das Dioxyd sieht weiss aus und ist in Wasser, Säuren und Alkalien löslich.

## III. Gruppe.

Die Metalle, deren Hydroxyde in dem durch Ammoniak nach dem üblichen Gange gefällten Niederschlage enthalten sein können, sind: Indium (**208**), Uran (**209**), Beryllium (**210**), Zirkonium (**211**), Thorium (**212**), Yttrium (**213**), Cer (**214**), Lanthan (**215**), Praseodym und Neodym (**216**), Niob (**218**), Tantal (**219**), Titan (**220**) und Gallium (**221**).

**208. Indium** findet sich hauptsächlich in Zink, welches aus gewissen Blenden gewonnen wird. Die Trennung vom Zink kann auf Grund der Thatsache bewirkt werden, dass von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nur Zink gelöst wird, solange noch Zink mit der Säure in Berührung ist. Die Menge des Indiums wird daher in dem ungelösten Teile angereichert. Durch Salpetersäure kann der Rückstand in Lösung gebracht werden.

Indiumion wird durch Ammoniak als Hydroxyd $In(OH)_3$ gefällt, das in Alkalilauge löslich ist. Für die Trennung des Indiumions von begleitenden Ionen ist die Fällbarkeit des ersteren durch Kochen mit Natriumhydrosulfit als basisches Indiumsulfit $In_2(SO_3)_3 + In_2O_3 + 8H_2O$ sehr wichtig.

Durch Schwefelwasserstoff wird gelbes Indiumsulfid gefällt, welches mit Alkalisulfiden Sulfosalze bildet.

Charakteristisch für Indiumverbindungen ist die blauviolette Färbung, die der Dampf der Bunsenflamme erteilt. Im Spektrum löst sich die Farbe in zwei Linien auf. Vergl. die Spektraltafel.

**209. Uran** ist in seinen Verbindungsverhältnissen sehr mannigfaltig. Die hier in Betracht kommenden Verbindungen, in denen es vierwertig ist, werden Uranosalze, die des sechswertigen Urans Uranylverbindungen genannt. Die letzteren sind für die Analyse die wichtigeren.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **34**, 177 (1886).

Die Bezeichnung „Uranylverbindungen" rührt davon her, dass die Lösungen der Salze ein sauerstoffhaltiges Ion $UO_2^{\cdot\cdot}$ enthalten, dessen Benennung nach der der Ionen Bismutyl, $BiO^{\cdot}$, resp. Antimonyl, $SbO^{\cdot}$, gebildet worden ist.

Das entsprechende Hydroxyd $UO_2(OH)_2$ [resp. $+ 2H_2O = U(OH)_6$] vermag sich auch als Säure zu bethätigen (d. h. die Ionen $UO_4'' + 2H^{\cdot}$ zu bilden), was sich darin äussert, dass aus den Lösungen der Salze wie des Uranylnitrats $UO_2(NO_3)_2$ durch Alkalilauge und Ammoniak ziemlich schwer lösliche Uranate z. B. von der Zusammensetzung $Na_2U_2O_7 . 6H_2O$ gefällt werden. Die Beziehungen zwischen dem Uranyl- und dem Uranation werden durch das Schema:

$$2UO_2^{\cdot\cdot} + 4OH' \rightleftarrows U_2O_7'' + 2H^{\cdot} + H_2O$$

zum Ausdrucke gebracht. Die früheren (**29**) Bemerkungen lassen erkennen, dass in alkalischen Lösungen sich das Verhältnis zwischen Uranyl- ($UO_2^{\cdot\cdot}$) und Uranation ($U_2O_7''$) zu Gunsten der letzteren verschiebt.

Von den typischen Reaktionen der Uranylsalze sind folgende zu erwähnen. Eine konzentrierte Lösung von Uranylion giebt mit Lösungen von Alkali- und Ammoniumkarbonat gelbe Fällungen, die im Überschusse des Karbonats löslich sind. — Mit Natriumphosphat giebt die Lösung gelblichweisses Uranylhydrophosphat, $UO_2HPO_4$, bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammonium- und Acetion Uranylammoniumphosphat, $UO_2NH_4PO_4$.

Schwefelwasserstoff bewirkt keine Abscheidung von Uranylsulfid, dagegen wird durch Ammoniumsulfid braunes Uranylsulfid, $UO_2S$, gefällt. Dieses ist in verdünnten Säuren und in Lösungen, die Karbonation enthalten, löslich.

Eine Wasserstoffperoxydlösung giebt mit konzentrierten Lösungen von Uranylsalzen oder mit verdünnten bei Zusatz von etwas Ammoniak zum Abstumpfen der bei der Umsetzung entstehenden Säure einen gelblichweissen Niederschlag (von der noch unsicheren Zusammensetzung $UO_4$). In Ammoniumkarbonat und in verdünnten Säuren ist derselbe löslich. — Die angesäuerten Lösungen des Niederschlags geben dieselbe Reaktion wie Wasserstoffperoxyd mit Bichromation (**119**).

Für die Trennung des Uranylions von den Ionen der III. und IV. Gruppe ist die Löslichkeit der schwer löslichen Verbindungen in Ammoniumkarbonat von Bedeutung.

Die Uranylverbindungen und Uranate sind gelb gefärbt und gehen durch Reduktionsmittel (Zink) in die grünen Salze, deren Lösungen Uranoion enthalten, über.

**210. Beryllium.** Vom Beryllium sind nur Salze bekannt, deren Lösungen farblose zweiwertige Ionen enthalten. Die Eigenschaften

der Ionen $Be^{\cdot\cdot}$, resp. $BeO_2''$ erinnern in vielen Beziehungen an die der Ionen der dreiwertigen Aluminiumverbindungen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, resp. $AlO_3'''$, so dass hier besonderer Wert auf die Hervorhebung der unterschiedlichen Merkmale gelegt werden soll.

Die alkalischen Lösungen des Berylliumhydroxyds sind weniger beständig als die entsprechenden Lösungen des Aluminiumhydroxyds, was sich darin äussert, dass sich bei längerem Stehen oder beim Erwärmen der alkalischen Lösungen Berylliumhydroxyd abscheidet.

Die Erscheinung, dass das Hydroxyd sich erst löst und dann freiwillig wieder ausfällt, hängt damit zusammen, dass die beiden Hydroxyde, das lösliche und das freiwillig ausgefallene, verschiedene Zustände mit verschiedenen Eigenschaften sind (G. L. 556). Das erstere entsteht besonders, wenn die Fällung rasch erfolgt, also bei hoher Übersättigung an Berylliumhydroxyd. — Dass dieses gegenüber dem aus der alkalischen Lösung sich langsamer abscheidenden Hydroxyd unbeständig ist, ergiebt sich aus der freiwilligen Umwandlung in das letztere.

Dieses Verhalten unterscheidet sich wahrscheinlich nur quantitativ von den beim Calciumcarbonat (86) und Baryumsulfat (115) geschilderten Vorgängen.

Beim Erwärmen wird die Umwandlung beschleunigt. Möglicherweise spielt dabei noch eine Verschiebung des Gleichgewichts:

$$BO_2'' + 2H_2O \rightleftarrows 2OH' + [Be(OH)_2]$$

zu Gunsten des Berylliumhydroxyds eine Rolle.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass Berylliumkarbonat in Ammoniumkarbonat löslich ist. Aus der Lösung fällt beim Erwärmen basisches Karbonat, Ammoniak und Kohlendioxyd entweichen.

Zur praktisch vollständigen Trennung von Aluminium- und Berylliumion eignet sich besonders eine Methode von Havens[1]), die darauf beruht, dass wasserhaltiges Aluminiumchlorid in einem Gemische von konzentrierter Salzsäure und Äther, der mit HCl gesättigt ist, praktisch unlöslich ist; Berylliumchlorid ist dagegen löslich.

**211. Zirkonium.** In den Verbindungen dieses Elements, die dem Analytiker begegnen, ist es vierwertig. Die löslichen Salze enthalten das farblose vierwertige Zirkoniumion, welches durch Alkalilauge, Ammoniak und Ammoniumsulfid als Hydroxyd gefällt wird.

Das Hydroxyd ist in Säuren löslich, nicht oder nicht wesentlich (entsprechend dem schwächer entwickelten Säurecharakter) in einem Überschusse von Alkalilauge. Ähnlich dem Verhalten des Berylliumhydroxyds sind die Eigenschaften des Niederschlags nach den Umständen, unter welchen die Fällung bewirkt wird, mehr oder weniger verschieden. Das in der Hitze gefällte Hydroxyd ist in Säuren erheblich schwerer löslich.

Alkali- und Ammoniumkarbonat fällen basisches Karbonat,

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 15 (1898).

das besonders im Überschusse des letzteren leicht löslich ist. Durch Kochen der Lösung wird es wieder gefällt.

Mit einer Lösung von Kaliumsulfat giebt eine Lösung, welche Zirkoniumion enthält, eine Fällung von Kaliumzirkonsulfat, die besonders in einer Lösung von Kaliumsulfat (wegen der bekannten (**90**) Wirkung des Sulfations) schwer löslich ist. In Säuren ist das Salz nicht unwesentlich löslich. Mit Natriumsulfat giebt Zirkoniumion keine Fällung.

Mit Oxalsäure giebt Zirkoniumion eine weisse Fällung von Zirkoniumoxalat, das in Salzsäure und besonders in Ammoniumoxalat, dagegen nicht in Oxalsäure löslich ist.

Aus der Lösung in Ammoniumoxalat wird Zirkoniumoxalat zum Unterschiede von Thoriumoxalat durch Säuren nicht gefällt.

Mit Wasserstoffperoxyd giebt Zirkoniumion einen weissen Niederschlag; die Lösung des ausgewaschenen Niederschlags in verdünnter Schwefelsäure giebt die Reaktion des Wasserstoffperoxyds mit $Cr_2O_7'' + H^{\cdot}$ (vergl. Abschnitt **119**).

Beim Kochen der Lösung eines Zirkoniumsalzes mit Thiosulfat wird ein Gemisch von Hydroxyd und Schwefel gefällt; Yttrium- und Didymsalze geben diese Reaktion nicht.

Ein Stück Curcumapapier nimmt, wenn es mit einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung eines Zirkonsalzes befeuchtet und im Wasserbade getrocknet wird, eine hell-rotbraune Färbung an. Titansäure stört diese Reaktion. Gegebenenfalls wird sie durch Reduktion mit Zink unschädlich gemacht.

Zirkonverbindungen können nach Delafontaine[1]) von Thoriumverbindungen durch Schmelzen des betreffenden Gegenstands mit Kaliumhydrofluorid, $KHFl_2$, und Ausziehen der Schmelze mit heissem Wasser getrennt werden. Dabei geht Kaliumzirkonfluorid, $K_2ZrFl_6$, in Lösung.

**212. Thorium.** Die Reaktionen des Thoriumions zeigen Ähnlichkeiten mit denen der verwandten Metalle, z. B. von Zirkonium- und Yttriumion.

Das Hydroxyd ist in Alkalilauge und Wasser praktisch nicht löslich, dagegen in verdünnten Säuren. Bei höheren Temperaturen giebt Thoriumhydroxyd Wasser ab und ist dann weniger löslich.

Thoriumkarbonat löst sich in einer Lösung von Alkalikarbonat, noch leichter in Ammoniumkarbonat.

Mit Kaliumsulfat, nicht aber mit Natriumsulfat, giebt Thoriumion ein schwer lösliches Doppelsalz.

---

[1]) Marc. Delafontaine, Chem. News 75, 230 (1897).

Das Thoriumoxalat verhält sich insofern verschieden vom Zirkoniumoxalat, als es aus der Lösung in Ammonium- oder Alkalioxalat durch Säure gefällt wird. Dies beruht darauf, dass durch Wasserstoffion die Konzentration des zur Lösung des Thoriumoxalats benötigten Oxalations infolge der Bildung von weniger dissociierter Oxalsäure vermindert wird. Essigsäure erweist sich entsprechend ihrer geringeren verhältnismässigen Dissociation als Fällungsmittel weniger wirksam.

Für die Trennung des Thoriumions von den Ionen anderer seltener Elemente ist die Fällbarkeit des ersteren beim Kochen[1]) (1—2 Minuten) einer Lösung von Thoriumion mit einer Lösung von stickstoffwasserstoffsaurem Kalium (G.L. 254) sehr wichtig. Die Reaktion erinnert an die Hydrolyse des Ferriacetats und wird durch das Schema:

$$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4N_3' + 4H_2O = Th(OH)_4 + 4N_3H$$

zum Ausdrucke gebracht. — Cer-, Lanthan- und Didymion geben erst nach längerem Kochen Fällungen, dagegen werden Zirkonium- und Yttriumion schon in der Kälte quantitativ ausgefällt[2]).

Beim Erwärmen mit Thiosulfat verhält sich Thoriumion wie Zirkoniumion, dagegen unterscheidet es sich von letzterem dadurch, dass es mit Fluorion einen weissen Niederschlag giebt (**211**).

Mit Wasserstoffperoxyd giebt die Lösung eines Thoriumsalzes eine weisse Fällung, deren Lösung in Schwefelsäure die Reaktion auf Wasserstoffperoxyd giebt.

Diese Verhältnisse deuten darauf hin, dass es sich in diesem Falle, wie auch in anderen Fällen (vergl. Abschnitte **209**, **211**) nicht um Superoxyde in dem Sinne wie im Falle des Blei- oder Mangansuperoxyds handelt, sondern lassen vermuten, dass die Niederschläge schwer lösliche Salze des Wasserstoffperoxyds sind.

Über die Trennung der Thorium- und Ceriumsalze vergl. E. Hintz und H. Weber, Zeitschr. f. analyt. Chem. **36**, 676 (1897); E. Hintz, Untersuchung der Glühkörper des Handels. Zeitschr. f. analyt. Chem. **37**, 94 (1898).

Vergl. ferner über die Fällung des Thorium- und Zirkoniumions als basische Salze organischer Säuren Haber, Monatsh. f. Chem. **18**, 687 (1897); Über die Darstellung reiner Thoriumverbindungen: Muthmann u. Böhm, Ber. **33**, 42 und Muthmann u. Baur, Ber. **33**, 2028 (1900); Über die Analyse der Monazite: Drossbach, Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 655 (1901).

**213. Yttrium.** Die Eigenschaften der Verbindungen des Yttriums zeigen grosse Ähnlichkeit mit denen des Thoriums und

---

[1]) Dennis u. Kortright, Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 35 (1894). Dennis, das. **13**, 412 (1897).

[2]) Curtius und Darapsky, Journ. f. prakt. Chem. **61**, 412 (1901).

Zirkoniums, so dass hier besonders die unterschiedlichen Eigenschaften betont werden sollen.

Ein charakteristischer Unterschied ist der, dass Lösungen von Yttriumion mit Alkalilauge und Tartration eine Fällung von Yttriumtartrat geben. Thorium- und Zirkoniumion werden durch Alkalilauge bei Gegenwart von Tartration nicht gefällt.

Das Doppelsalz von Yttrium- und Kaliumsulfat ist in einer Lösung von Alkalisulfat leichter löslich als in Wasser. — Das Oxalat ist in Salzsäure nicht erheblich löslich, nicht unwesentlich in Ammoniumoxalat. — Mit Fluorion giebt Yttriumion (vergl. **211** und **212**) ebenfalls eine Fällung.

Die Verbindungen des Yttriums sind sehr häufig von Verbindungen anderer Elemente begleitet, deren Trennung noch nicht sicher durchgeführt ist. Sie werden mit dem Namen Erbiumverbindungen bezeichnet, ohne dass darunter einheitliche Verbindungen zu verstehen wären.

Die Reaktionen der löslichen Verbindungen des Erbiums sind denen des Yttriumions sehr ähnlich; sie unterscheiden sich dadurch, dass die Lösungen bestimmte Strahlen absorbieren. — Der Niederschlag von Yttriumoxalat ist, wenn er Erbiumoxalat enthält, hellrot gefärbt.

Ein von Muthmann und Böhm[1]) angegebenes Verfahren zur Trennung des Yttriumions von denen der begleitenden Elemente beruht auf der fraktionierten Fällung der Chromate.

Nach Urbain[2]) sind die Löslichkeitsverhältnisse der Äthylsulfate zur Trennung der Yttererden geeignet.

**214. Cerium.** Der drei-, resp. vierwertigen Oxydationsstufe entspricht das farblose Cero-, resp. das orangerote Ceriion. Diese stehen in der Beziehung zu einander, dass Ceroion in neutralen oder sauren Lösungen im Vergleich zu Ceriion beständiger ist, während in alkalischer Lösung das umgekehrte Verhältnis besteht.

Demgemäss ist Ceroion in neutralen oder sauren Lösungen nur ein schwaches Reduktionsmittel (durch $MnO_4'$ wird es allerdings oxydiert). — Ceriion ist dagegen ein ausgesprochenes Oxydationsmittel, beispielsweise gegen $SO_2$ und HCl. Andererseits geht Cerohydroxyd durch Luftsauerstoff in Cerihydroxyd über.

Aus einer Lösung von Ceroion wird durch Alkalilauge, Ammoniak und Ammoniumsulfid weisses, in Säure leicht, in Alkalilauge praktiisch ncht lösliches Hydroxyd gefällt.

---

[1]) Muthmann u. Böhm, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 42 (1900).

[2]) Urbain, Compt. rend. **126**, 835 (1898).

Alkali und Ammoniumkarbonat fällen weisses Karbonat, das im Überschusse des letzteren (zum Unterschied von Beryllium-, Thorium- und Zirkoniumkarbonat) nicht wesentlich löslich ist.

Beim Erhitzen einer Lösung von Cerosalzen mit Natriumthiosulfat wird kein Cerohydroxyd gefällt. Durch dieses Verhalten unterscheidet es sich von Thoriumsalzen[1]). Darauf gründet sich ein Verfahren zur Trennung dieser Ionen. Ein weiteres Verfahren zur Trennung beruht darauf, dass Ceroxalat in einer Lösung von Ammoniumoxalat unverhältnismässig weniger löslich ist als Thoriumoxalat.

Ceroion giebt ferner mit Kaliumsulfat ein schwer lösliches Salz der Zusammensetzung $K_3Ce(SO_4)_3$, das im Überschusse der Sulfatlösung praktisch unlöslich ist.

Das Verhalten des Ceroions zu Wasserstoffperoxyd ist wegen der grossen Empfindlichkeit dieser Reaktion besonders charakteristisch. Neutrale Lösungen (resp. saure bei Zusatz von Acetion) geben damit eine rotgelbe Färbung, resp. eine Fällung von der Farbe des Ferrihydroxyds. Durch Zusatz von Ammoniak kann die Abscheidung vollständiger gemacht werden. Statt Wasserstoffperoxyd verwendet man zur Fällung auch wohl eine mit Eiswasser bereitete Lösung von Natriumsuperoxyd [Mengel][2]). — Die braune Fällung ist in verdünnten Säuren löslich, und die Lösung giebt die Reaktion auf Wasserstoffperoxyd; vergl. **119**.

Ceroion geht beim Kochen der Lösung mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd in Ceriion über, was sich durch Gelbfärbung zu erkennen giebt. (Unterschied gegen die Ionen der verwandten Metalle: Lanthan und Didym.)

Die Salze des Ceriums erteilen der Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme in der Hitze eine rote Farbe.

**215. Lanthan** bildet ein farbloses, dreiwertiges Ion, welches sich vom Ceroion durch die Oxydierbarkeit des letzteren unterscheidet. In anderen Beziehungen besitzt es aber grosse Ähnlichkeit mit diesem.

Ausser der Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln sind die Löslichkeitsverhältnisse des Sulfats und das Verhalten des basischen Lanthanacetats gegen Jod charakteristisch. — Die Löslichkeit des Lanthansulfats nimmt mit steigender Temperatur ab; bei 100° ist sie (nach Muthmann und Rölig) zehnmal so klein als bei 0°, so dass sich beim Eindampfen ein grosser Teil des gelösten Sulfats abscheidet. 100 Teile Wasser lösen bei 0°, resp. bei 100°, 3, resp. 0·3 g $La_2(SO_4)_3$.

[1]) E. Hintz u. H. Weber, Zeitschr. f. analyt. Chem. **36**, 676 (1897); E. Hintz, Zeitschr. f. analyt. Chem. **37**, 94 (1898) vergl. Abschnitt **212**.

[2]) Mengel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 67 (1898).

Basisches Lanthanacetat, das man beim Fällen einer Lanthansalzlösung, die gleichzeitig Acetion enthält, mit Ammoniak erhält, giebt beim Bestreuen mit kleinen Stückchen von festem Jod oder noch deutlicher beim Benetzen mit einem Tropfen einer Jodlösung eine an die Farbe der Jodstärke erinnernde rötlichblaue Färbung. Die Reaktion ist jedoch nicht besonders empfindlich[1]).

Für die Trennung des Lanthanions von den Ionen der verwandten Metalle ist die Schwerlöslichkeit des Ammoniumlanthannitrats, $La(NO_3)_3 + 2 NH_4NO_3 + 4 H_2O$, ein ziemlich wichtiges Merkmal [v. Scheele][2]).

Mit Wasserstoffperoxyd giebt Lanthanion bei Zusatz von Ammoniak oder Alkalilauge eine weisse, amorphe Fällung, die nach Melikoff und Pissarjewsky[3]) die Zusammensetzung $La_2O_5$ hat. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt die Reaktion des Wasserstoffperoxyds.

Muthmann und Rölig[4]) gründen ein Verfahren zur Trennung des Lanthanions von Praseodym- und Neodymion auf die Fällbarkeit der letzteren aus einer neutralen Lösung durch Magnesia.

**216. Praseodym und Neodym.** An Cer und Lanthan schliesst sich das Elementenpaar Praseodym und Neodym an, das lange für einheitlich gehalten und als Didym bezeichnet wurde. Die löslichen Salze dieser Elemente zeigen charakteristische Absorptionsspektren[5]), vermöge deren sie gekennzeichnet werden können. Neodym zeigt Streifen im Gelb und Grün, Praseodym im Blau und Violett. Wegen der Trennung der Ionen dieser Elemente sei auf die Abhandlungen von Auer v. Welsbach[6]), Schottländer (siehe 217) und v. Scheele verwiesen.

**217. Die verschiedenen Methoden zur Trennung der Ionen der Ceritmetalle.** Von Auer v. Welsbach[7]) ist ein Verfahren zur Trennung der Salze des Cers von denen des Lanthans und Didyms[8]) angegeben worden, das auf der Überführbarkeit des (durch

---

[1]) H. Behrens, Archiv. néerland. sc. exact. et nat. [2] 6, 67; Chem. Centralbl. 1902. I. 296.

[2]) v. Scheele, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 409 (1899).

[3]) Melikoff u. Pissarjewsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 70 (1899).

[4]) Muthmann u. Rölig, Ber. 31, 1721 (1899).

[5]) Brauner, Proceed. of the Royal Soc. London 1897/98, 70.

[6]) Auer v. Welsbach, Monatsh. f. Chem. 6, 477 (1896).

[7]) Auer v. Welsbach, Wiener Monatsh. 5, 508 (1884).

[8]) Für Didym ist hier nur der Kürze wegen nicht immer Praseodym und Neodym gesagt worden (vergl. Abschnitt 216).

Glühen aus dem Oxalat erhaltenen) Oxyds durch Erhitzen unter Zutritt von Luft in das Dioxyd und auf der schwach basischen Natur dieser Oxydationsstufe des Cers beruht. Zufolge des letzteren Umstands geht das Cerdioxyd in Gegenwart der Oxyde der verwandten Elemente beim Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure (die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist) in wenig lösliches basisches Cerinitrat über, während Lanthan- und Didymoxyd in Lösung gehen. Zur Reindarstellung wird das basische Nitrat in konzentrierter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumnitrat vermischt. Nach Eindampfen scheidet sich Ceriammoniumnitrat, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 + xH_2O$, in purpurroten Krystallen aus.

Die weitere Verarbeitung der Lösung, die vorwiegend die Ionen des Lanthans und Didyms enthält, besteht darin, dass zunächst durch Ammoniumoxalat die Oxalate gefällt und diese durch Glühen in die Oxyde übergeführt werden. Von den letzteren wird die eine Hälfte in verdünnter Salpetersäure gelöst, und mit der Lösung wird der andere Teil der Oxyde angerührt. Die Farbe des dünnflüssigen Breis geht von tiefbraun in schmutzig-blassrötlich über, indem das Oxydgemisch mit der Nitratlösung sich so umsetzt, dass eine Anreicherung der Lösung an Lanthanion und des Niederschlags an basischem Didymnitrat stattfindet. Durch getrennte Wiederholung des gleichen Verfahrens mit der flüssigen, resp. mit der festen Phase ist eine für viele Zwecke ausreichende Trennung der Verbindungen dieser Elemente zu erzielen.

Über die zweckmässige Ausführung des Verfahrens finden sich wertvolle Vervollständigungen bei Schottländer[1]).

O. N. Witt und W. Theel[2]) benutzen als Oxydationsmittel zur Trennung des Ceroions vom Praseodymion, das bei Anwendung des von v. Scheele angegebenen Verfahrens (**215**) mit Ceronitrat gefällt wird, nach v. Knorre[3]) Ammoniumpersulfat. Die Lösung der entsprechenden Nitrate wird mit einer Lösung von Ammoniumpersulfat erhitzt, indem die dabei entstehende Säure durch Zusatz von Natriumkarbonatlösung abgestumpft wird. Das gebildete Ceriion wird unter diesen Umständen als basisches Cerisulfat, resp. -nitrat gefällt.

Nach Meyer und Marckwald[4]) wird das basische Cerisulfat in

---

[1]) Schottländer, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 378 (1897).

[2]) O. N. Witt u. W. Theel, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1315 (1900).

[3]) v. Knorre, Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 719 (1897).

[4]) Meyer u. Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3003 (1900).

der zehnfachen Gewichtsmenge konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·4) gelöst und mit einer konzentrierten Lösung der anderthalbfachen Menge von Ammoniumnitrat vermischt. Es krystallisiert dann das schon oben erwähnte Ceriammoniumnitrat, das nötigenfalls durch Krystallisieren aus konzentrierter Salpetersäure gereinigt wird.

**218. Niob.** Die Verbindungen dieses Elements zeigen im Vergleich zu denen der in gewissen Beziehungen verwandten Metalle Phosphor, Arsen und Antimon ziemlich erhebliche Abweichungen.

Entsprechend dem stärker ausgeprägten Säurecharakter wird das Niobpentoxyd auch Niobsäure genannt. Diese Verbindung zeigt ziemlich komplizierte Löslichkeitsverhältnisse, deren Gesetzmässigkeiten noch nicht vollständig aufgeklärt sind. Die Säure ist umso weniger reaktionsfähig, je länger sie höheren Temperaturen ausgesetzt war.

Die verschiedenen Mittel, um Niobpentoxyd in lösliche Verbindungen überzuführen, sind (nach abnehmender Wirksamkeit geordnet) Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, Kaliumkarbonat oder Kaliumhydrosulfat, resp. Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die sauren Lösungen scheiden beim Verdünnen und Kochen, die alkalischen nach dem Ansäuern Niobsäure ab, die unmittelbar nach dem Fällen in stärkeren Säuren und Kalilauge löslich ist. — Natronlauge wirkt nicht lösend, da die Natriumsalze der verschiedenen Polyniobsäuren der allgemeinen Formel:

$$m H_3NbO_4 - n H_2O (\text{wo } n < {}^3/_2 m)$$

beispielsweise $H_8Nb_6O_{19}$, $H_6Nb_4O_{13}$, $H_4Nb_2O_7$ u. a. in Wasser schwer löslich sind.

In Flusssäure ist Niobsäure leichter löslich als z. B. in Salzsäure. Das Fluorid bildet mit Kaliumfluorid ein ziemlich leicht lösliches Doppelsalz der Zusammensetzung $2KFl.NbFl_5$, resp. $2KFl.NbOFl_3$. Die entsprechenden Salze des Tantals sind erheblich schwerer löslich, so dass auf diesem Wege eine Trennung der Verbindungen der beiden Elemente erzielt werden kann.

Ein weiterer Unterschied in den Eigenschaften der Niobsäure gegenüber denen der Tantalsäure (**219**) besteht darin, dass die sauren Lösungen der Niobsäure beim Reduzieren tiefblaue, resp. braune Färbungen und nach einigem Stehen entsprechende Fällungen geben, während die Lösungen der Tantalsäure beim Behandeln mit Zink keine andere Färbung annehmen.

Niobsäure löst sich in der Phosphorsalzperle und erteilt derselben beim Erhitzen in der Reduktionsflamme je nach der Menge der gelösten Niobsäure eine violette, blaue oder braune Färbung, die bei Zusatz von Ferrosulfat in rot übergeht.

Die niederen Oxydationsstufen NbO und $NbO_2$ sind von untergeordneter Bedeutung für die Analyse.

**219. Tantal.** Die Verbindungen des Tantals zeigen mit denen des Niobs so grosse Ähnlichkeit, dass auf das im vorigen Abschnitte Gesagte verwiesen werden mag; hier sollen nur die wichtigsten Unterschiede hervorgehoben werden.

Die dem Niobpentoxyd entsprechende Verbindung, das Tantalpentoxyd, ist noch weniger löslich als ersteres. Geglühte oder natürlich vorkommende Tantalsäure wird deshalb am zweckmässigsten durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd aufgeschlossen. Natriumhydroxyd ist dazu auch verwendbar, doch weniger zweckentsprechend, da das dabei entstehende Natriumtantalat in Wasser schwer löslich ist.

Ein anderes Verfahren zur Entfernung von Tantalpentoxyd aus einem gegebenen Objekte gründet sich auf die Flüchtigkeit der Tantalsäure beim Erhitzen mit Fluorammonium.

Gefällte Tantalsäure löst sich in Kalilauge, Salzsäure, Flusssäure und konzentrierter Schwefelsäure. In verdünnter Schwefelsäure löst sich Tantalsäure nur äusserst spärlich, wie andererseits Tantalate durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt werden, indem sich neben Tantalsäure ziemlich schwer lösliches Tantalsulfat abscheidet.

Durch Ammoniak werden Niob- und Tantalsäure (z. B. auch aus der Lösung des Fluorids) gefällt, dementsprechend ist der Niederschlag der dritten Gruppe gegebenenfalls auf diese Verbindungen zu untersuchen.

Die Lösung der Tantalsäure in Flusssäure giebt mit Kaliumfluorid eine Fällung von $2KFl.TaFl_5$, resp. beim Erhitzen der Lösung ein basisches Salz. Das Fluorid des Niobs ist erheblich leichter löslich.

Eine angesäuerte Lösung eines Tantalats giebt mit Gerbsäure eine gelbe, die Lösung eines Niobats unter gleichen Bedingungen eine orangerote Fällung. Tantalsäure löst sich reichlich, aber ohne besondere Färbung in der Phosphorsalzperle.

**220. Titan.** Die Verbindungen dieses Elements, welche in der Natur ziemlich verbreitet, aber meist nur in geringen Mengen, besonders als Titandioxyd vorkommen, leiten sich von der vierwertigen

Oxydationsstufe desselben ab. Die niederen und höheren Stufen sind von geringerer Bedeutung und werden hier nur beiläufig erwähnt werden.

Für die Analyse ist besonders die Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse des Dioxyds und der entsprechenden Hydrate und das Verhalten gegenüber verschiedenen Stoffen, die zur Aufschliessung verwendet werden, von Wichtigkeit. Die natürlichen Verbindungen, welche Dioxyd enthalten, oder das geglühte Dioxyd werden durch längeres Schmelzen mit Soda, resp. mit Kaliumhydrosulfat in Verbindungen übergeführt, welche entweder in Wasser oder in Salzsäure löslich sind. — Andere ebenfalls sehr wirksame Lösungsmittel sind konzentrierte Schwefelsäure und Flusssäure. Um im letzteren Falle den Verlust an Titanverbindungen einzuschränken (Titanfluorid ist flüchtig), wird der Flusssäure Schwefelsäure zugesetzt.

Die komplizierten Löslichkeitsverhältnisse der Hydrate der Titansäure sind noch ziemlich unaufgeklärt. Zu den durch den amphoteren Charakter bedingten Einflüssen von Säuren und Basen addieren sich die Eigentümlichkeiten der Kolloide (**77**) und die Veränderlichkeit der Eigenschaften der Hydrate bei längerem Stehen, resp. Erwärmen (**210**). Frisch gefälltes — beispielsweise aus sauren Lösungen durch Alkalilauge, Ammoniak oder Ammoniumsulfid — und ausgewaschenes Hydrat ist in sehr verdünnten Säuren löslich; in einem Überschusse von Alkalilauge ist die gefällte „Säure“ entsprechend der schwach entwickelten Säurenatur ziemlich wenig löslich.

Die Lösungen, die das Titan als Kation enthalten, beispielsweise die durch Auflösen des frisch gefällten Hydroxyds in Säuren erhaltenen, sind ebenfalls ziemlich unbeständig, indem eine derartige Lösung nach Verdünnen mit Wasser beim Kochen eine Abscheidung von Titansäure giebt. Durch Zusatz von Natriumacetat wird infolge der bekannten Wirkung (38, 1) die Abscheidung vollständig gemacht. — Die Säure fällt hierbei, da die Fällung in der Wärme geschieht, in einer weniger löslichen Form aus. Um gegebenenfalls die Auflösung beim Auswaschen zu vermeiden, ist das Waschwasser schwach anzusäuern.

Durch Natriumphosphat und Natriumthiosulfat werden die Lösungen der Salze des Titans als basisches Titanphosphat, resp. als Titansäure gefällt.

Die Lösung der Titansäure in Flusssäure giebt mit Kaliumfluorid ein ziemlich schwer lösliches Salz von der Zusammensetzung $K_2TiFl_6$, entsprechend der der Fluorsilikate.

Die Eigenschaften der Titansäure zeigen ziemlich weitgehende

Ähnlichkeit mit denen der Niob-, Tantal- und Kieselsäure. Es ist aus diesem Grunde wichtig, die Eigenschaften zu kennen, die eine Trennung, resp. Unterscheidung dieser Säuren ermöglichen. Tantalsäure ist nach dem Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in kaltem Wasser schwer löslich und bleibt daher gegebenenfalls zurück. Zur qualitativen Prüfung auf Niobsäure wird von der Löslichkeit des Kaliumniobats Gebrauch gemacht, das man beim Schmelzen von Niobsäure mit Kaliumhydroxyd im Silbertiegel erhält. Das Titanat ist viel schwerer löslich.

Zur Kennzeichnung der Titansäure neben Kieselsäure macht man von der Flüchtigkeit des Siliciumfluorids beim Abrauchen mit Fluss- und Schwefelsäure Gebrauch. Titansäure bleibt dabei zurück.

Durch Zink, resp. Zinn werden angesäuerte Lösungen von Titansalzen reduziert, wobei Violett-, resp. Blaufärbung eintritt, die den Salzen des dreiwertigen Titans eigentümlich ist. Durch Alkalilauge wird aus der gefärbten Lösung das entsprechende blaue Hydroxyd gefällt, das aber bei Zutritt von Luft in Titansäure übergeht.

Eine besonders empfindliche Probe auf Titansalze besteht darin, dass schwach saure Lösungen mit einer Lösung von Wasserstoffperoxyd eine gelbe bis orangene Färbung geben, resp. bei Zusatz von Alkalilauge, Ammoniak oder Ammoniumkarbonat einen entsprechend gefärbten Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatze der letzteren Stoffe wieder löst. (Classen, Methode zur Trennung von Titan- und Eisensalzen[1]). Feste Titanverbindungen färben die Phosphorsalzperle beim Erhitzen in der Reduktionsflamme gelb; in der Kälte geht die Färbung in violett über. Beim Auflösen von etwas Ferrosulfat nimmt die Perle eine braune, resp. rote Farbe an.

**221. Gallium.** Dieses sehr selten vorkommende Element ist in seinen Verbindungen zwei- und dreiwertig. Die letzteren sind die wichtigeren.

In seinen Eigenschaften erinnert das Galliumion an Aluminiumion. Das Hydroxyd ist in einem Überschusse von Alkalilauge und Ammoniak, resp. in Säuren löslich. Wegen der letzteren Erscheinung benutzt man als Fällungsmittel eine verdünnte, mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Ammoniumacetat, durch welche Galliumion vollständig gefällt werden kann, wenn die Konzentration des Acetats nicht unverhältnismässig gross genommen wird.

Schwefelwasserstoff fällt bei Gegenwart von Acetion weisses Galliumsulfid. Ammoniumsulfid thut dies ebenfalls.

Durch Zink wird Galliumion in saurer Lösung nicht reduziert; diese Eigenschaft benutzt man, um es von anderen dadurch fällbaren Kationen zu trennen. Eine für Galliumion besonders charakteristische und empfindliche Probe ist das

[1]) Classen, Ber. d. d. Chem. Ges. 21, 370 (1888).

Verhalten zu Alkaliferrocyaniden, mit welchen es in neutraler, resp. saurer Lösung einen Niederschlag giebt.

Das Chlorid sendet beim Erhitzen auf hohe Temperaturen (durch Erzeugen elektrischer Funken zwischen zwei Kohlestiften, welche mit der Lösung des Chlorids getränkt sind) charakteristisches violettes Licht aus.

## IV. Gruppe.

**222. Wolfram.** Die wichtigste und beständigste Verbindungsstufe dieses Elements ist die, von welcher sich das Trioxyd ableitet. Die dem Dioxyd entsprechenden Verbindungen spielen in analytischer Beziehung nur eine untergeordnete Rolle, da bei der üblichen Verarbeitung der natürlich vorkommenden Verbindungen die dem Trioxyd entsprechenden Hydrate, die Wolframsäuren, erhalten werden.

Die Wolframsäuren von der Zusammensetzung $H_4WoO_5$ (weiss) oder $H_2WoO_4$ (gelb) besitzen amphoteren (47) Charakter, doch ist die Säurenatur bei ihnen stärker ausgeprägt als der Basencharakter. Dies äussert sich beispielsweise darin, dass dieselben in Alkalilaugen und Ammoniak leicht, dagegen in starken Säuren nur etwas und in schwachen praktisch unlöslich sind. Dementsprechend sind letztere wirksame Fällungsmittel für Wolframsäure aus den Lösungen der Wolframate.

Ausser den Salzen dieser beiden Säuren giebt es noch sogenannte Metawolframate[1]). Diese entstehen beim Kochen der Lösungen der Salze jener Säuren mit Trioxyd, und sie sind dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungen gegen Säuren viel beständiger sind und erst bei längerem Kochen Wolframsäure abscheiden.

Daneben ist zu beachten, dass Wolframsäure leicht kolloidale Lösungen bildet, wenn dem damit in Berührung gebrachten Wasser nicht etwas Säure zugesetzt wird.

Das Trioxyd, ein gelbes Pulver, welches aus den beiden Hydraten bei höherer Temperatur entsteht, zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, ist aber gleichwohl weniger löslich als die Hydrate. Durch Schmelzen mit Alkalikarbonat wird das Trioxyd in lösliches Wolframat:

$$WoO_3 + Na_2CO_3 = Na_2WoO_4 + CO_2$$

verwandelt. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat findet ebenfalls Bildung von Wolframat unter Entwickelung von $SO_3$ statt.

Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser wird zunächst das unzersetzte Sulfat gelöst. In der Lösung des Sulfats ist das Wolframat weniger löslich (Titansäure geht bei der entsprechenden Behandlung in Lösung), dagegen findet Auflösung durch Wasser nach Entfernung der Sulfatlösung statt.

---

[1]) Durch den Zusatz „Meta" werden in der Chemie ziemlich verschiedene Eigenschaften betont. In der anorganischen Chemie werden vielfach damit (zur Unterscheidung von anderen, häufig als Orthoverbindungen bezeichneten) solche Verbindungen bezeichnet, die bei geringen Unterschieden in der Zusammensetzung deutlich wahrnehmbare Unterschiede in den Reaktionen zeigen.

Vom Siliciumhydroxyd, resp. von den Kieselsäuren unterscheiden sich die Säuren des Wolframs durch die Löslichkeit in Ammoniak.

Für die Ionen der Wolframate sind folgende Reaktionen charakteristisch.

Ferrosulfat bewirkt Abscheidung eines braunen Niederschlags von Dioxyd. Durch das Verhalten desselben gegen Säuren, indem er dadurch nicht blau wird, lassen sich Wolframate von Molybdaten unterscheiden.

Zinnchlorür giebt mit einer Wolframatlösung eine gelbliche Fällung, die beim Erwärmen unter Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure blau wird. — Die Reaktion ist, wenn andere dadurch unter Blaufärbung reduzierbare Säuren ausgeschlossen sind, sehr empfindlich.

Die gleiche Erscheinung wird auch durch andere Reduktionsmittel wie Zink oder Zinn + Säure bewirkt. Bei längerer Einwirkung von Reduktionsmitteln wird die blaue Verbindung (der fünfwertigen Stufe) in die braune vierwertige übergeführt.

Die Verbindungen des Wolframs werden bei dem üblichen Gange der Analyse in der vierten Gruppe nicht gefällt, da sich gegebenenfalls Sulfowolframation, $WoS_4''$, bildet, dagegen wird aus der Lösung des letzteren (also aus dem Filtrate von der vierten Gruppe) nach Ansäuern mit Salzsäure Wolframtrisulfid gefällt. Dass das Trisulfid auch durch Schwefelwasserstoff aus stark sauren Lösungen nicht gefällt wird, hängt vermutlich mit der geringen Konzentration der entsprechenden Lösungen an Wolframion, $Wo^{...}$, zusammen. Dies Verhalten entspricht der schwächeren „Basennatur" der Wolframsäure (siehe oben).

Die Verbindungen des Wolframs erteilen der Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Ferrosalzen blutrot wird.

**223. Vanadin.** Die Verbindungen dieses Elements zeigen Analogien mit denen der fünfwertigen Elemente (Phosphor, Arsen). Vom Vanadin sind, wie auch von jenen Elementen, fünf Verbindungsstufen bekannt, von denen jedoch nur die höchste, der das Pentoxyd und die verschiedenen Vanadinsäuren entsprechen, hier wesentlich in Betracht kommt.

Das Vanadinpentoxyd, das nach der verschiedenen Herstellung wechselnde Eigenschaften (braune bis rote Farbe) hat, ist in Wasser ziemlich schwer, dagegen sowohl in Säuren wie in Alkalien löslich. In saurer Lösung sind die dem Pentoxyd entsprechenden Verbindungen

weniger beständig, was z. B. darin zum Ausdrucke kommt, dass beim Lösen des Pentoxyds in Salzsäure Entwickelung von Chlor stattfindet.

Die Dissociationsverhältnisse der Vanadate (die durch Lösen des Pentoxyds in Alkalilauge erhalten werden) sind dem Verhalten dieser Lösungen entsprechend ziemlich kompliziert. Die beim Chromation zwischen diesem und dem Bichromation (98) angetroffenen Beziehungen wiederholen sich hier in verwickelterer Weise. Die Eigenschaften der Lösungen der Vanadate sind dementsprechend in deutlicher Weise von der Reaktion (gegen Lackmus) der Lösung, d. h. von der Konzentration des Wasserstoff-, resp. Hydroxylions abhängig. Das Metavanadation, $VO_3'$[1]), ist in neutraler Lösung beständig, d. h. in verhältnismässig grösserer Konzentration vorhanden, und geht bei Zusatz von Alkalilauge in das farblose Pyro- ($V_2O_7''''$) und bei Zusatz von Säure in „kondensierte" Vanadationen ($V_4O_{11}''$, resp. $V_6O_{16}''$) über. Diese Wechselbeziehungen werden durch die folgenden Schemata angedeutet:

$$2VO_3' + 2OH' \rightleftarrows V_2O_7'''' + H_2O, \quad (1)$$

resp.:

$$4VO_3' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows V_4O_{11}'' + H_2O, \quad (2)$$

$$6VO_3' + 4H^{\cdot} \rightleftarrows V_6O_{16}'' + 2H_2O, \quad (3)$$

welche den Einfluss des Zusatzes von Basen oder Säuren erkennen lassen.

Von den Reaktionen zur Kennzeichnung der Verbindungen des Vanadins sind die folgenden die wichtigsten: Ein lösliches Vanadat giebt mit Ammoniumion schwer lösliches Ammoniumvanadat. Die Probe wird in der Regel so angestellt, dass man in die Lösung des Vanadats festes Ammoniumchlorid bringt.

Die Lösungen der Vanadate geben mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Wasserstoffion eine charakteristische rotbraune Farbe, die bei weiterem Zusatze von Peroxyd verschwindet.

Reduktionsmittel: Zink, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, resp. Oxalsäure reduzieren die angesäuerten Lösungen unter Grün-, resp. Blau-, resp. Violettfärbung zu Verbindungen der vier-, drei-, resp. zweiwertigen Stufe.

Durch Schwefelwasserstoff wird keine Schwefelverbindung gefällt, dagegen bildet sich bei Zusatz von Ammoniumsulfid ein schwefelhaltiges Ion, das beim Ansäuern unter Abscheidung von Pentasulfid zersetzt wird. Durch Salpetersäure wird letzteres zu Vanadinsäure oxydiert.

---

[1]) Dem Metavanadation kommt nicht die hier angedeutete einfache Formel zu; durch Versuche von Herrn Düllberg, dem ich diese Mitteilung verdanke, ist wahrscheinlich gemacht, dass die Metavanadatlösungen ein Ion von der Zusammensetzung $(VO_3')_6$ enthalten. Auch das Ion $V_4O_{11}''$ hat eine andere als die hier angedeutete Zusammensetzung, vermutlich die dem Vierfachen entsprechende. Zur Erleichterung der Übersicht ist von der Darstellung dieser Verhältnisse in den obigen Reaktionsgleichungen abgesehen.

Die Verbindungen des Vanadins erteilen der Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme eine grüne Färbung.

### VI. Gruppe.

**224. Ionen der sechsten Gruppe.** Die Ionen, die an dieser Stelle zu erwähnen sind, zeigen mit denen der Alkalimetalle die übereinstimmende Eigenschaft, dass die meisten Salze in Wasser leicht löslich sind. Diesem Umstande gemäss bilden ihre Verbindungen nur in kleinem Umfange Bestandteile von natürlich vorkommenden festen Gegenständen, dagegen finden sie sich in geringer Menge in gewissen Mineralquellen und Salzlagern, in die sie durch die Wirkung des Wassers auf wenig verbreitete Gesteine gelangen.

**225. Lithium** bildet nur ein einwertiges farbloses Ion, das in gewissen Eigenschaften an die Ionen der Erdalkalimetalle erinnert, insofern es wie diese ein schwer lösliches Karbonat und Phosphat bildet.

Das Karbonat fällt aus, wenn eine Lösung von Lithiumchlorid mit einer Lösung von Alkalikarbonat vermischt wird. Durch Erwärmen wird die Abscheidung befördert, da die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt und bei 100° nur etwa halb soviel als bei 10° beträgt.

Dieses Verhalten ist aber dennoch zur Kennzeichnung des Lithiumions ungeeignet, da die Löslichkeit von Lithiumkarbonat durch Alkalisalze (Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat, Hydroxyd), besonders aber durch Ammonsalze in dem Sinne beeinflusst wird, dass es sich bei Gegenwart dieser reichlicher löst. Dementsprechend tritt bei etwaiger Prüfung mit Karbonation dann auch erst bei grösserer Konzentration an Lithiumion eine Fällung ein. Zur Erklärung dieser Beeinflussung bedarf es noch einer quantitativen Untersuchung der Verhältnisse[1]).

Weit geeigneter zur Prüfung auf Lithiumion ist die Bildung von schwer löslichem Lithiumphosphat, $Li_3PO_4$. Da bei der Fällung mit Dinatriumhydrophosphat Wasserstoffion entsteht, und Lithiumphosphat in Säuren löslich ist, bleibt die Fällung unvollständig, wenn dasselbe nicht neutralisiert wird. Zu dem Zwecke giebt man zur Lösung Ammoniak, bis zur schwach alkalischen Reaktion.

Zur Unterscheidung neben Kalium- und Natriumsalzen benutzt man das schon (**106**) erwähnte Prisma. Das von Natriumverbindungen ausgesandte Licht wird durch sehr dünne Schichten der Indigolösung absorbiert. Das Licht von Kaliumsalzen erscheint stufenweise himmelblau, violett und schliesslich (auch

---

[1]) Die Beantwortung dieser Frage ist im Leipziger physikalisch-chemischen Institut in Aussicht genommen.

durch sehr dicke Schichten der Indigolösung) karmoisinrot. Lithiumsalze senden karminrotes Licht aus, dessen Stärke mit zunehmender Vergrösserung der Schicht zum Unterschiede gegen das Licht von Kaliumverbindungen deutlich abnimmt.

Ein weiteres charakteristisches Kennzeichen für Lithiumsalze ist das karminrote Licht, welches sie beim Glühen aussenden.

Für die Trennung der Lithiumsalze von den Alkalisalzen macht man von der Löslichkeit des Lithiumchlorids in einem Gemische von Alkohol und Äther Gebrauch. Alkalichloride sind zum Unterschiede darin praktisch unlöslich. Andere Salze werden durch Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure in die Chloride übergeführt.

Zur Überführung von Sulfaten in Chloride muss man einen Umweg einschlagen da Schwefelsäure viel schwerer flüchtig ist als Salzsäure, so dass beim Erhitzen von Sulfaten mit Salzsäure immer Sulfat hinterbleibt. Derselbe besteht darin, dass man aus der Lösung des Sulfats das Sulfation mit Bleiacetat fällt und aus dem Filtrate (das die Ionen $Li^{\cdot}$, $C_2H_3O_2'$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ enthält) das Bleiion mit Schwefelwasserstoff. Die Acetatlösung wird darauf mit Salzsäure eingedampft.

Zur Trennung von Kaliumion kann letzteres mit Chlorplatinsäure gefällt, der Überschuss der letzteren im Filtrate durch Erhitzen mit Oxalsäure reduziert und die Oxalsäure nach Eindampfen durch Glühen zerstört werden. Der Glührückstand wird mit ganz verdünnter Salzsäure ausgezogen und die Lösung auf $Li^{\cdot}$ geprüft.

Die etwaige Entfernung von Magnesiumion kann in unveränderter Weise nach Abschnitt (**101**) bewirkt werden, ebenso die Fällung des durch das Barytwasser in die Lösung gelangten Baryumions mit Ammoniumkarbonat, da Lithiumkarbonat bei einem Überschusse des Fällungsmittels nicht gefällt wird.

**226. Rubidium und Cäsium.** Die Verbindungen dieser Metalle besitzen grosse Ähnlichkeit mit denen des Kaliums. Dies äussert sich beispielsweise darin, dass ihre Ionen farblos und einwertig sind und mit den gleichen Anionen ($PtCl_6''$, $HC_4H_4O_6'$, $ClO_4'$) wie Kaliumion schwer lösliche Verbindungen geben. Die bestehenden quantitativen Unterschiede in der Löslichkeit bewegen sich in dem Sinne, dass die Löslichkeitsprodukte in der Reihenfolge nach der Grösse der Verbindungsgewichte: K, Rb, Cs für die Hexachlorplatinate kleiner werden und grösser für die Hydrotartrate.

Die dem Kaliumaluminiumsulfat entsprechenden Doppelsalze des Rubidiums und Cäsiums zeigen eine noch ausgeprägtere Abnahme der Löslichkeit als die Hexachlorplatinate, so dass durch gebrochene Krystallisation eines Gemenges der Alaune die einzelnen in ziemlich reinem Zustande gewonnen werden können. Die Anwendung des Verfahrens erfährt jedoch da, wo es sich um möglichst vollkommene

Abscheidung des Cäsiumions handelt, durch die grössere Löslichkeit der Doppelsulfate gegenüber den Chlorplatinaten eine Einschränkung.

Zur Trennung von Cäsium- und Rubidiumion eignet sich ferner die Schwerlöslichkeit eines Doppelsalzes von Cäsiumchlorid und Antimonchlorid in konzentrierter Salzsäure[1] ($SbCl_3 . 6 CsCl$), das den weiteren Vorteil besitzt, dass wegen der Zersetzung dieses Salzes durch Wasser die Gewinnung des Cäsiumchlorids leicht durchführbar ist. Antimonchlorid wird dabei unter Abscheidung von Antimonsäure hydrolysiert; das in der Lösung befindliche Antimonion wird durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Ein weiterer Unterschied besteht im Verhalten der Karbonate gegen Alkohol, das Cäsiumkarbonat ist in Alkohol löslich, Rubidiumkarbonat praktisch nicht.

Zur qualitativen Kennzeichnung dieser Verbindungen benutzt man den Spektralapparat (**107**), da die flüchtigen Verbindungen Licht von sehr charakteristischer Färbung aussenden. Die Rubidiumflamme hat mehrere charakteristische Linien, zwei rote und zwei violette, die Cäsiumflamme zwei hellblaue; vergl. Spektraltafel.

[1]) Von der Schwerlöslichkeit der Cäsiumantimonhalogenide macht man gelegentlich auch zum Nachweise sehr kleiner Mengen von Antimonion Gebrauch vergl. Denigès, Compt. rend. **133**, 688. 1901).

# Sachregister.

Die Ziffern beziehen sich auf die Seiten.


**A.**

Acetion 160.
Alkalilauge 49.
Alkalisulfid 32.
Alkohol, Oxydation zu Aldehyd 123.
Aluminium 62.
Aluminiumacetat 63.
Aluminiumhydroxyd 56. 62.
Aluminiumion 62.
Aluminiumoxyd, Aufschliessung 200.
Aluminiumphosphat 63.
Ammoniak 14. 49. 112. 178.
Ammoniumchlorplatinat 112.
Ammoniumhydrotartrat 112.
Ammoniumion 112.
Ammoniumkarbonat 87. 88.
Ammoniumphosphormolybdat 58. 131. 222.
Ammoniumsulfid 21. 25. 72. 88.
— Entfernung 103.
— gelbes 26.
— Theorie der Fällung durch 74.
Ammonsalze, Beeinflussung der Dissociation des Ammoniaks 92.
Amphoter 48.
Anionen 12.
— Herstellung der Lösung zur Untersuchung auf Anionen 191.
Anionen, Untersuchung auf 114.
Antimoncäsiumchlorid 243.
Antimonion 26. 45.
Antimonhydroxyd 46. 177.
Antimonoxychlorid 45. 46.
Antimonoxyd, Aufschliessung 201.
Antimonsäure 104.
Antimontrisulfid 46.
Antimonylchlorid 46.
Antimonylion 46.
Antimonyltartration 47.
Arsen 40.
— Anionen des dreiwertigen 134.
— — — fünfwertigen 135.
— Nachweis kleiner Mengen 44.
Arseniation 135.
— Unterscheidung von Arsenition 135.
Arsenition 134.
Arsenpentasulfid 43.
Arsensulfid 26. 42.
Arsentrioxyd 41. 177.
Auflösung fester Gegenstände 188.
— von Metallen 203.
Aufschluss von Ba-, Ca-, Sr-, Pb-Sulfat 194.
— — Cyaniden 196.
— — Fluoriden 200.
— — Halogeniden 192.
— — Oxyden 200.
— — Silikaten 204.
— — Sulfiden 201.
Aurate 220.
Auration 220.
Aurihydroxyd 220.
Auriion 220.
Ausfällung, Trennung mehrerer Stoffe durch gebrochene 166.
Auswaschen 6.

**B.**

Barytwasser 98.
Baryumarseniat 135.
Baryumarsenit 134.
Baryumborat 136.
Baryumchromat 101. 121.
Baryumfluorid 120.
Baryumhydrophosphat 118. 131.
Baryumhydroxyd 101.
Baryumkarbonat 89. 101.
Baryumoxalat 101.
Baryumsulfat 101. 117.
— Aufschluss von 194.
— Filtrieren von 118.
Baryumsulfit 124.
Baryumtartrat 139.
Baryumthiosulfat 127.
Basen 9. 11. 12. 50.
Basizität 116. 133.
Berliner Blau 149. 150.
Beryllium 226.
Berylliumhydroxyd 227.
Berylliumion 226.
— Trennung von Aluminiumion 227.
Beschläge, Eigenschaften der 179.
Bestandteile 1. 13.
Beuteln 176.

Bichromation 102. 118. 121. 156.
Bleiarseniat 135.
Bleiarsenit 134.
Bleiborat 137.
Bleibromid 144.
Bleichlorid 8. 16. 142.
Bleichromat 17. 121.
Bleicyanid 148.
Bleiferrocyanid 150.
Bleifluorid 120.
Bleihydroxyd 16.
Bleiion 11. 16. 23.
Bleijodid 16.
Bleikarbonat 16.
Bleinitrat, Darstellung von 17.
Bleioxalat 119.
Bleisulfat 17. 23.
— Aufschluss von 194.
— Löslichkeit in Säuren 117.
Bleisulfid 17.
Bleisulfit 124.
Bleisuperoxyd 17.
Bleitartrat 139.
Bleithiosulfat 127.
Bleithiosulfation 17.
Borax 137.
Boraxperle 65. 183.
Borsäure, Anionen der 136.
Borsäureäthylester 137.
Brom 178. 187.
Bromide 144.
— Löslichkeit der 191.
Bromion 144. 156.
Brucin 156.
Bunsenflamme 109. 211.

C.

Cäsium 242.
Calciumchlorid 99.
Calciumchromat 101.
Calciumfluorid 120.
Calciumhydroxyd 97. 101.
Calciumkarbonat 89. 97. 101.
Calciumoxalat 58. 90. 97. 101.
Calciumphosphat 97.
Calciumsulfat 90. 97. 101.
— Aufschliessung 194.
— Trennung von Strontiumsulfat 90. 96.
Cerion 230.
— Trennung von Lanthan- und Didymion 232.
Cerium 230.
Chlor 187.
Chloration 161.
— Unterscheidung von Nitration 162.
Chlorauration 221.
Chlordioxyd 187.
Chlorgoldsäure 221.
Chloride 142.
— Löslichkeit 191.
Chlorion 142.
— Kennzeichnung neben Brom- und Jodion 146.
Chlorplatination 213.
Chlorplatinition 213.
Chlorplatinsäure 213.
Chlorsäure 161.
Chlorwasser 143. 146.
Chlorwasserstoff 186.
Chrom 63.
Chromation 65. 102. 118. 121.
— Beziehung zu Chromiion 122.
Chromhydroxyd 56. 58.
Chromiion 63.
Chromition 65.
Chromoion 64.
Chromoxyd, Aufschliessung 200.
Chromylchlorid 142.
Cyan 178.
Cyanide 148.
— Aufschliessung 196.
— Löslichkeit 191.
— Zersetzung 150.
Cyanion 148.
— Kennzeichnung neben Ferri- und Ferrocyanion 152.
Cyanwasserstoff 141. 148. 184.

D.

Dämpfe, empyreumatische 178.
Didym 232.
Dikaliumdihydropyroantimoniat 107.
Dissociation 12. 49.
— mehrbasischer Säuren 116.
— der Phosphorsäure 132.
Doppelsalze 66.

E.

Eisenoxyd 200.
Elektrolyte 12.
Elektrolytische Dissociation 12.
Empyreumatische Dämpfe 178.
Erbium 230.
Essigsäure 160. 184.
— unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu anderen Säuren 28. 49. 100. 146.
— äthylester 163.

F.

Ferriacetat 57. 160.
Ferricyanid 70. 151.
— Aufschluss von 197.
Ferricyanion 70.
— Nachweis neben Ferrocyanion 151.
Ferricyanwasserstoff 151.
Ferriferrocyanid 150.
Ferrihydroxyd 56. 58. 68.
Ferriion 55. 68.
Ferrioxalat 70.
Ferrioxyd, Aufschluss von 200.
Ferriphosphat 69. 131.
Ferrirhodanid 69.
Ferrocyanide 67. 150.

Ferrocyanide, Aufschliessung 197.
Ferrocyanion 67. 150.
Ferrocyanwasserstoff 151.
Ferroferrocyanid 150.
Ferrohydroxyd 67.
Ferroion 55. 66. 150.
Ferrokarbonat 67.
Ferrooxalat 70.
Ferrosulfid 67.
Feste Stoffe, Einfluss f. St. auf das Gleichgewicht 30.
Flammenreaktionen 109. 183.
Fluoride 120.
— Aufschliessung 200.
Fluorion 118. 120.
Fluorkieselion 115. 117.
Fluorkieselsäure 106.
Flusssäure 120. 186.
— Ätzen mit 121.
Formart 2. 30.

G.

Gallium 237.
Gebrochene Ausfällung, Trennung durch 166.
Gebrochene Verdampfung 167.
Germanium 225.
Gesetz der Massenwirkung 29.
Gesetz der Reaktionsstufen 165.
Gipswasser 89.
Gleichgewichtszustand 7. 29.
Glühröhrchen, Versuche im 34. 176.
Goldchlorid 218. 220.
Goldhydroxyd 220.
Goldpurpur 221.
Goldsulfid 221.
Gruppe I 5. 8.
Gruppe II 19. 22.
Gruppe II, Behandlung des Filtrats 52.
Gruppe III 51.
Gruppe IV 72.
— Trennung des Niederschlags 75.
Gruppe V 87.
— Trennung des Niederschlags 89.
Gruppe VI 102.
Gruppenreagenzien 4.

H.

Halogenide, Aufschliessung 192.
Hempelsche Reduktionsversuche 181.
Heparreaktion 180.
Hydrolyse 24. 92. 70.
Hydroxylion 11. 51.
Hypobromition 144.
Hypochloritionn 153.

I.

Indigolösung 111. 156.
Indium 225.
Ion 11. 13.
— komplexes 15.
Iridichlorion 216.
Iridium 215.
Iridiumsulfid 216.

J.

Jod 146. 178. 187.
Jodation 146. 148.
Jodide 145.
— Löslichkeit 191.
Jodion 145. 152. 156.

K.

Kadmiumammoniakion 40.
Kadmiumcyanid 40.
Kadmiumcyanion 40.
Kadmiumhydroxyd 40.
Kadmiumion 24. 40.
Kadmiumkarbonat 40.
Kadmiumsulfid 24. 40.
Kakodylprobe 160.
Kaliumchlorplatinat 106.
Kaliumcyanid 148.
Kaliumfluorsilikat 106.
Kaliumhydrosulfat 126.
Kaliumhydrotartrat 103. 107.
Kaliumion 103. 106.
Kaliumkobaltinitrit 75. 84.
Kaliumperchlorat 107.
— Darstellung 162.
Kaliumverbindungen, Farbe des Dampfs 111.
Karbonate, Löslichkeit 191.
— Theorie der Zersetzung 99.
Karbonation 138.
Katalyse 162. 168.
Kippscher Apparat 98.
Knallgold 220.
Kobalticyanid 85.
Kobalticyanion 85.
Kobaltiion 83.
Kobaltinitrition 84.
Kobaltocyanion 85.
Kobaltohydroxyd 83.
Kobaltoion 75. 83.
Kobaltrhodanid 85.
Kobaltsulfid 75. 86.
Königswasser 22. 190. 194.
Kohlendioxyd 62. 97. 138. 178. 184.
— Unterscheidung von HCN und $SO_2$ 185.
Kohlenoxyd 120. 178. 187.
Kolloide 76.
Komplexe Ionen 15.
Konzentrationsprodukt 95.
Kupferammoniakion 23. 141.
Kupfercyanion 25.
Kupferion 23. 24. 39.
Kupricyanion 25.
Kupriferricyanid 151.
Kupriferrocyanid 39. 151.
Kuprihydroxyd 39.
Kupriion 23. 24. 39.
Kuprirhodanid 39. 155.
Kuprohydroxyd 40.
Kuproion 39.

Kuprojodid 39.
Kuprorhodanid 39. 155.

L.

Lanthanion 231.
— Trennung von Didymion 233.
Legierungen, Auflösung 203.
Lithiumchlorid 242.
Lithiumion 241.
Lithiumkarbonat 241.
Lithiumphosphat 241.
Löslichkeit 6.
— Beeinflussung durch andere Stoffe 92.
Löslichkeitsprodukt 94.
Lösungen, gesättigte, unter- und übersättigte 6. 95.
Lösungsmittel 187.
Lötrohr 38.

M.

Magnesiumammoniumarseniat 27. 135.
Magnesiumammoniumphosphat 103. 106.
Magnesiumion 89. 105.
— Entfernung von 104.
Magnesiumkarbonat 105.
Mangan 77.
Manganammoniumphosphat 78.
Mangandioxyd 80.
Manganhydroxyd 57. 58. 75. 78. 152.
Manganihydroxyd 73. 75.
Manganion 77. 80.
— Beziehungen zu höheren Wertigkeitsstufen 79.
Mangankarbonat 78.
Mangansulfid 78.
Massenwirkungsgesetz 29.
— Anwendung auf Elektrolyte 90.
Mennige 17.
Merkurichlorid 32. 34. 49.
Merkuricyanid 19. 50.
Merkuriion 18. 22. 32.
Merkurijodid 33. 193.
Merkurinitrat 32. 34. 35. 49.
Merkurioxyd 18.
Merkurirhodanid 34.
Merkurisalze 18.
Merkurisulfid 33.
Merkurochlorid 8. 19.
Merkurochromat 122.
Merkuroion 18.
Merkurojodid 19. 194.
Merkuronitrat 35.
Merkurooxyd 18.
Merkuroverbindungen, Verhalten gegen Thiosulfat 144.
Metalle, Auflösung 203.
Metallkörner, Eigenschaften 179.
Metaphosphation 133.
Metazinnsäure 49.
Molybdänion 222.
Molybdänsäure 212. 222.
Molybdäntrisulfid 222.

N.

Natriumacetat 37.
Natriumammoniumhydrophosphat 133.
Natriumhydrophosphat 71.
Natriumhydropyroantimoniat 104.
Natriumhydrotartrat 103. 107.
Natriumthiosulfat 193.
Natriumverbindungen, Farbe des Dampfs 110.
Neodym 232.
Nesslersches Reagens 112.
Neutrale Lösungen 51.
Nichtelektrolyte 12.
Nickelammoniakion 86.
Nickelcyanid 86.
Nickelcyanion 86.
Nickelihydroxyd 86.
Nickeliion 86.
Nickelion 75. 86.
Nickelkarbonat 86.
Nickelohydroxyd 86.
Nickelsulfid 75.
Niob 234.
Niobsäure 234.
Nitrate 157.
Nitration 155.
— Unterschied von Chloration 157.
Nitrition 145. 158.
— Entfernung zur Prüfung auf Nitration 159.

O.

Organische Verbindungen, Untersuchung auf die Elemente 209.
— Verfahren bei Gegenwart von 207.
Osmium 216.
Osmiumtetrasulfid 216.
Osmiumtetroxyd 216.
Oxalate 58. 119. 120.
— Löslichkeit 191.
— Theorie der Fällung 60.
— Zersetzung 60.
Oxalation 119.
— Kennzeichnung neben anderen Anionen 129.
Oxalsäure 119.
Oxydation 52. 54.
Oxydationsflamme 38.
Oxydationsmittel 54. 170.
Oxydationsstufen, Beziehungen zwischen verschiedenen 168. 170.
Oxydationsvorgänge 53.
Oxyde, Aufschliessung 200.
— Löslichkeit 190.

P.

Palladium 214.
Palladocyanid 215.
Palladojodid 145. 214.
Perchlorsäure 162.

Permanganation 79. 80. 147.
Permanganatlösung 147.
Phosphate, Löslichkeit 191.
— Prüfung auf 58.
— Zersetzung 59.
Phosphorsäure, Anionen der 131.
Phosphorsalzperle 65. 183. 211.
Platin 213.
Platinmetalle, Trennung 218.
Platintetrachlorid 214.
Präzipitat, weisser 33.
Praseodym 232.
Pyrophosphation 133.

Q.

Quecksilber 22.
— Ionen von 18.
Quecksilbercyanid 19. 50.
Quecksilberjodid 33. 177.
— Aufschliessung 193.
Quecksilberoxyd 32.
Quecksilberrhodanid 34.
Quecksilbersalze 18. 177.
Quecksilbersulfid 22.

R.

Radikale 1.
Reaktionen 2.
— umkehrbare 27.
Reaktionsstufen, Gesetz der 165.
Reduktion 54.
— mit Magnesium 182.
— mit Natrium 181.
Reduktionsflamme 38.
Reduktionsmittel 54. 170.
Reduktionsvorgänge 53.
Rhodanion 149.
Rhodium 215.
Rhodiumsulfid 215.
Rubidium 242.
Ruthenium 217.
Rutheniumtetroxyd 217.
Rutheniumtrichlorid 217.

S.

Säuren 9. 11. 12. 50.
Salpetersäure 155.
Salpetrige Säure 158.
Salze 9. 12. 50.
— basische 24.
— neutrale 71.
— normale 138.
Sauerstoff 35. 178. 184. 187.
Schwefelammonium 21.
Schwefeldioxyd 124. 125. 178. 184. 186.
Schwefelsäure 116.
Schwefelwasserstoff 19. 184.
— Theorie der Fällung mit 31.
Schwefelwasserstoffwasser 20.
Schweflige Säure 126.
Selen 223.
Selenige Säure 223.
Selensäure 223.
Seltene Elemente 211.
Silberacetat 156.
Silberammoniakion 16.
Silberarseniat 135.
Silberarsenit 134.
Silberborat 137.
Silberbromid 15. 114.
Silberchlorid 8. 14. 142.
Silberchlorplatinat 214.
Silberchromat 121.
Silbercyanid 15. 141. 148.
Silbercyanion 15. 16.
Silberferrocyanid 142. 153.
Silberfluorid 120.
Silberhypochlorit 141.
Silberion 13.
Silberjodid 15. 142. 145.
Silberkarbonat 14.
Silberoxalat 120.
Silberoxyd 14.
Silberphosphat 131.
Silbersulfid 15.
Silbersulfit 124.
Silbertartrat 139.
Silberthiosulfat 127.
Siliciumtetrafluorid 120.
Silikate 191.
— Aufschliessung mit Alkalikarbonat 206.
— Aufschliessung mit Salzsäure 204.
— Aufschliessung mit Flusssäure 207.
Spannungsreihe 34.
Spektralanalyse 111.
Spritzflasche 6.
Stärkelösung 146.
Stannihydroxyd 49.
Stanniion 22. 48.
Stannisulfid 48.
Stannochlorid 22.
Stannoion 27. 48.
Stannosulfid 48.
Stickstoffdioxyd 178.
Stickstoffwasserstoffsaures Kalium 229.
Stoff 1.
Strontiumchromat 101.
Strontiumhydroxyd 101.
Strontiumkarbonat 89. 101.
Strontiumoxalat 101.
Strontiumsulfat 90. 101.
— Aufschliessung 194.
— Trennung von Calciumsulfat 90. 96.
Sublimat 32. 176.
Sulfate der Erdalkalien 53. 191.
Sulfation 115. 116.
Sulfide, Aufschliessung 201.
— Löslichkeit 191.
Sulfition 118. 124.
— Kennzeichnung neben Thiosulfation 128.

T.

Tantal 235.
Tantalsäure 212. 235.
Tartrate, Löslichkeit 191.
— Zersetzung 190.
Tartration 139.
— Unterscheidung von Oxalation 140.
Tellur 224.

Tellurige Säure 224.
Tellursäure 224.
Thallihydroxyd 213.
Thallium 212.
Thallochlorplatinat 212.
Thallochromat 212.
Thallojodid 212.
Thenards Blau 63.
Thiosulfation 118. 127.
Thorium 228.
Thoriumoxalat 229.
Titan 235.
Titansäure 236.
Trennung der Platinmetalle 218.
— durch gebrochene Ausfällung 166.
— — — Verdampfung 167.
Trijodin 146.
Trinkwasser, Prüfung auf Ammonsalze 112.
— Prüfung auf Nitrate 156.
— — — Nitrite 158.

U.

Überosmiumsäure 216.
Übersättigung, Aufhebung der 108.
Unterchlorige Säure 141. 143. 153. 184.
Untersuchung organischer Verbindungen 209.
Uran 225.
Uranation 226.
Uranylammoniumphosphat 226.
Uranylhydrophosphat 226.
Uranylion 226.
Uranylsulfid 276.

V.

Vanadate 240.
Vanadin 239.
Verfahren bei Gegenwart organischer Verbindungen 207.
Vorprüfung 175.
— auf der Kohle 178.
— auf Säuren 184.
— im Glühröhrchen 176.
— in der Phosphorsalzperle 183.
— mit konzentrierter Schwefelsäure 186.
— mit verdünnter Schwefelsäure 184.

W.

Wasser, Dissociation 51.
Wasserstoffion 11. 51.
Wasserstoffperoxyd 122.
Weinsäure 140.
Weinstein 103.
Wertigkeit 171.
Wismuthydroxyd 23. 37.
Wismution 23. 36.
Wismutjodid 37.
Wismutoxychlorid 24.
Wismutylchromat 37.
Wismutylion 36.
Wolfram 238.
Wolframsäure 238.

Y.

Yttrium 229.
Yttriumtartrat 230.

Z.

Zerkleinerung grobkörniger Gegenstände 176.
Zink 81.
Zinkcyanid 81.
Zinkhydroxyd 75.
Zinkion 81.
Zinkkarbonat 81.
Zinksulfid 29. 73.
Zinndioxyd, Aufschluss 201.
Zinnionen 26. 27. 47.
Zinnsäure 49. 59.
Zinnsulfid 48.
Zirkonium 227.
Zirkoniumoxalat 228.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.



# TABELLEN ZUM GRUNDRISS

DER

# QUALITATIVEN ANALYSE

VON

DR. WILH. BÖTTGER.

# I. Tabelle zur Untersuchung auf Kationen.

## I. Gruppe. Reagens: **verdünnte Salzsäure** (5).

Der Niederschlag kann bestehen aus: AgCl, HgCl, $PbCl_2$.

Beim Ausziehen mit heissem Wasser (7).

geht **$PbCl_2$** in Lösung; die Lösung giebt mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einer Lösung von Alkalisulfat (mit $SO_4''$) einen Niederschlag von **$PbSO_4$**. Über Reaktionen von $Pb^{\cdot\cdot}$ vergl. Abschn. **14**.

**AgCl** und **HgCl** sind darin praktisch unlöslich. Der Rückstand wird mit Ammoniak behandelt (7).

**AgCl** geht dabei in Lösung; die Lösung giebt beim Ansäuern eine weisse Fällung von **AgCl**. Über Reaktionen von $Ag^{\cdot}$ vergl. Abschnitt **11**.

Wird der Rückstand dabei schwarz, so enthält er **HgCl**. Über Reaktionen von $Hg^{\cdot}$ vergl. Abschnitt **17**.

---

## II. Gruppe. Reagens: **Schwefelwasserstoff** (19).

Der Niederschlag kann bestehen (20) aus:

A: HgS, PbS, $Bi_2S_3$, CuS, CdS.

B: $As_2S_3$, ($As_2S_5$), $Sb_2S_3$, $Sb_2S_5$, SnS, $SnS_2$.

### 1. Trennung der Sulfide unter A. (21).

Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure:

bleibt **HgS** zurück[1]). Der Rückstand wird mit einem Gemische von konzentrierter Salz- und Salpetersäure — ca. 3 Volume HCl, 1 Volum $HNO_3$, (Königswasser) — erwärmt, wobei HgS als **$HgCl_2$** in Lösung geht. Die Lösung giebt mit Zinnchlorür gegebenenfalls eine weisse (**HgCl**) oder graue (**Hg**) Abscheidung. Über Reaktionen von $Hg^{\cdot\cdot}$ vergl. Abschnitt **33**.

[1]) Bisweilen, besonders durch konzentrierte Salpetersäure, wird auch Quecksilbersulfid zersetzt (vergl. Abschnitt **33**).

gehen **PbS**, **$Bi_2S_3$**, **CuS** und **CdS** in Lösung. Die Lösung wird nach **22** mit verdünnter Schwefelsäure auf **$Pb^{\cdot\cdot}$** geprüft; **$Pb^{\cdot\cdot}$** wird gegebenenfalls als **$PbSO_4$** gefällt und abfiltriert. Das Filtrat, welches noch **$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$**, **$Cu^{\cdot\cdot}$** und **$Cd^{\cdot\cdot}$** enthalten kann, wird mit Ammoniak alkalisch gemacht.

Dabei fällt **$Bi(OH)_3$** aus, der Niederschlag wird abfiltriert, in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst; die mit Ammoniak neutralisierte Lösung giebt gegebenenfalls beim Verdünnen eine Abscheidung von **BiOCl**. Über Reaktionen von **$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$** vergl. Abschnitt **37**.

**$Cu^{\cdot\cdot}$** und **$Cd^{\cdot\cdot}$** bleiben gelöst infolge Bildung komplexer (**13**) Ammoniakkationen. Das Eintreten einer tiefblauen Färbung ist das Kennzeichen für die Gegenwart von **$Cu^{\cdot\cdot}$** in der Nitratlösung. Über Reaktionen des Kupriions vergl. Abschnitt **40**.

Zur Prüfung auf **$Cd^{\cdot\cdot}$** wird die im Falle der Abwesenheit von $Cu^{\cdot\cdot}$ farblose Lösung angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Gegebenenfalls entsteht eine gelbe Fällung von **CdS**. Über Reaktionen von $Cd^{\cdot\cdot}$ vergl. Abschnitt **41**.

Enthält die ammoniakalische Lösung Kupferammoniakkationen, so wird bis zur Entfärbung (**23**) Kaliumcyanid zugesetzt und die entfärbte Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. — Bisweilen ist der Niederschlag schmutziggelb. Dies ist ein Zeichen für die unvollkommene Abscheidung von Pb-, resp. Bi-Ion, deren Sulfide schwarz gefärbt sind. Gegebenenfalls ist die Lösung und Trennung zu wiederholen.

2. Prüfung auf die Sulfide unter B. (**24.**)

Eine Probe der Fällung wird mit Ammonium- oder Natriumsulfid (**32**) behandelt, wobei die Sulfide unter B. in Lösung gehen, die Sulfide unter A. zurückbleiben. Bei unvollständiger Lösung des Niederschlags durch Ammoniumsulfid erkennt man die Gegenwart von Sulfiden unter B daran, dass das Filtrat beim Ansäuern nicht nur eine milchige Abscheidung von Schwefel, sondern einen gefärbten flockigen Niederschlag giebt. Die Trennung der Sulfide unter A und B wird mit einer grösseren Menge des Niederschlags nach (**25**) durchgeführt.

3. Trennung der Sulfide unter B (**26**).

Der aus den Sulfiden des Arsens, Antimons und Zinns bestehende Niederschlag wird mit konzentrierter Salzsäure erwärmt:

Der aus Schwefel und **Arsentrisulfid** bestehende Rückstand (**26**, Fussnote 2) wird mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt, die Lösung mit einer Magnesium- und Ammonsalzlösung und so viel Ammoniak versetzt, dass die Lösung alkalisch reagiert. Enthielt der Rückstand **Arsentrisulfid**, so entsteht (nötigenfalls nach kräftigem Schütteln) eine weisse, krystallinische Fällung von $MgNH_4 . AsO_4$. Über Reaktionen der Ionen des Arsens vergl. Abschnitte **42** bis **44**. Über Nachweis sehr kleiner Mengen von Arsen vergl. Abschnitt **45**.

Die Lösung, welche die Ionen des **Antimons** und **Zinns** enthalten kann, wird auf **Antimonion** geprüft, indem einige Tropfen der Lösung auf ein Platinblech gebracht werden und ein Stück zusammengedrehte Zinnfolie so in die Flüssigkeit getaucht wird, dass sich die beiden Metalle berühren. Bei Gegenwart von **Antimonion** tritt eine einen dunkeln Überzug bildende Abscheidung ein. Über Reaktionen der Ionen des Antimons vergl. Abschnitt **46**.

Zur Prüfung auf **Stannoion** werden aus der salzsauren Lösung nach Entfernen der überschüssigen Säure (durch Eindampfen, resp. Neutralisieren) die Ionen des **Antimons** und **Zinns** durch granuliertes Zink gefällt. Die durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennte schwarze Abscheidung wird mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Die Lösung giebt bei Gegenwart von **Stannoion** mit Merkurichlorid eine weisse Abscheidung von **Merkurochlorid**. Über Reaktionen der Ionen des Zinns vergl. die Abschnitte **47** und **48**.

---

**III. Gruppe.** Reagens: **Ammoniak + Ammoniumchlorid** (**51**).

Das Filtrat der zweiten Gruppe wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs erwärmt und darauf mit einigen ccm konzentrierter Salpetersäure zur Oxydation des Ferroions zu Ferriion. Eine nicht mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung wird nur dann mit Salpetersäure oxydiert, wenn die Lösung Ferroion enthält (vergl. **51**). Zur oxydierten Lösung werden 5—10 ccm Ammoniumchloridlösung und tropfenweise Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion gegeben. Nach kurzem Erwärmen wird der

entstandene Niederschlag abfiltriert. Die Ammoniakmenge ist möglichst klein zu bemessen (s. **51**, Fussnote). — Der Niederschlag kann bestehen aus:

A. den Hydroxyden des Eisens, Aluminiums und Chroms,
B. Aluminium-, Eisen-, Magnesiumammoniumphosphat, und aus Fluoriden, Oxalaten und Phosphaten, die durch Säuren in Lösung gebracht wurden.
C. Kieselsäure,
D. Sulfaten der Erdalkalimetalle.

### A. Trennung der Hydroxyde (55).

Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Alkalilauge im Überschusse (bis die Flüssigkeit die charakteristische Wirkung von Alkalilaugen auf die Epidermis ausübt) versetzt; nach einigen Minuten wird der nicht gelöste Teil durch Filtrieren von der Lösung getrennt.

Eisen- und Manganhydroxyd bleiben zurück. Zur Prüfung auf **Manganhydroxyd** (56) wird eine Probe des Niederschlags mit Soda und Salpeter auf dem Platinbleche geschmolzen. Gegebenenfalls entsteht eine intensiv grüne Schmelze von **Alkalimanganat,** die sich in Wasser bei Zusatz von Essigsäure mit roter Farbe löst.

Zur Prüfung auf **Eisen** wird ein Teil des Niederschlags in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniumrhodanid geprüft (56). **Ferriion** giebt damit eine blutrote Färbung. Über Reaktionen der Ionen des Eisens vergl. Abschnitte **67—70**.

Bisweilen ist dem Niederschlage **Chromhydroxyd** beigemengt (57). Um dies zu entscheiden, wird der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit Natriumkarbonat (wie nach **56**) neutralisiert und mit Natriumacetat versetzt. Beim Kochen fallen dann basisches Chrom- und Ferriacetat aus, deren Trennung nebenbei angegeben ist. — Auf **Mn**¨ wird das Filtrat mit Ammoniumsulfid geprüft; gegebenenfalls entsteht eine hellrote Fällung von Mangansulfid.

Aluminium- und Chromhydroxyd gehen als Aluminit, resp. Chromit in Lösung (55). — Beim Kochen der (bei Gegenwart von Chromit grün gefärbten) Lösung fällt (besonders nach Verdünnen mit Wasser) **Chromhydroxyd** aus. Über die Reaktionen des Chromiions vergl. Abschnitt **64**.

Zur Prüfung auf **Aluminiumion** wird zur chromfreien Lösung Ammoniumchlorid gegeben. Beim Erwärmen scheidet sich **Aluminiumhydroxyd** ab. Über die Reaktionen des Aluminiumions vergl. Abschnitt **63**.

Bisweilen ist dem beim Kochen gefällten Chromhydroxyd **Ferrihydroxyd** beigemengt. Um dies zu erkennen, wird das Gemisch (57) in einem Tiegel mit Soda und Salpeter geschmolzen, wodurch **Chromhydroxyd** zu Chromat (64) oxydiert wird, das mit gelber Farbe in Wasser löslich ist. Die Lösung giebt mit Bleiacetat eine gelbe Fällung von Bleichromat. **Ferrihydroxyd** bleibt ungelöst zurück. Die Kennzeichnung erfolgt wie oben.

### B. Prüfung auf die unter B. genannten Stoffe (58).

Zur Feststellung, ob Phosphate vorliegen, wird eine Probe des in Natronlauge (siehe unter A.) nicht löslichen Teils (der für gewöhnlich aus $Fe(OH)_2$ und $Mn(OH)_2$ besteht) in Salpetersäure gelöst und mit dem mehr-

fachen Volum Ammoniummolybdatlösung vermischt. (Die Lösung muss sauer reagieren!) **Phosphate** geben damit eine gelbe Fällung von Ammoniumphosphormolybdat. — Um auf Oxalate und Fluoride zu prüfen, wird ein Teil des Niederschlags einige Minuten mit einer Lösung von Natriumkarbonat erwärmt; der Niederschlag wird abfiltriert, die Lösung mit Essigsäure neutralisiert und mit Calciumchlorid versetzt. Bei Gegenwart der entsprechenden Anionen ($C_2O_4''$, resp. $Fl'$) entsteht ein weisser, in Essigsäure nicht, dagegen in Salz- oder Salpetersäure löslicher Niederschlag.

a. Zersetzung der Phosphate (**59**). Der Niederschlag wird in konzentrierter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Zinnfolie erwärmt. Phosphation wird als Stanniphosphat gefällt. Die Kationen, deren Phosphate vorlagen, befinden sich in der Lösung, die durch Filtrieren vom Stanniphosphat, resp. von der Zinnsäure getrennt wird. Das Stanniphosphat wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, das Filtrat zur Abscheidung gelöster Zinnsäure zur Trockne verdampft. Die durch Ausziehen des Rückstands mit verdünnter Salzsäure hergestellte Lösung wird nach Gruppe III, IV und V und auf $Mg^{\cdot\cdot}$ untersucht.

b. Zersetzung von Oxalaten und Fluoriden (**60**). Die Lösung des Niederschlags in Salpetersäure wird mit einem Überschusse von Natriumkarbonatlösung erwärmt, die dabei entstandenen (basischen) Karbonate der Kationen, die vordem als Oxalate oder Fluoride vorlagen, werden abfiltriert und nach Auswaschen mit Wasser in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird nach Gruppe III, IV, V und auf $Mg^{\cdot\cdot}$ geprüft.

c. Zersetzung eines Gemisches von Phosphaten, Oxalaten und Fluoriden (**61**). Das Verfahren besteht in einer aufeinanderfolgenden Anwendung der unter a. und b. beschriebenen.

C. Die Behandlung des Falles, dass der Niederschlag zu einem Teile aus Kieselsäure besteht, findet in den Abschnitten **187—190** eine eingehende Erörterung.

D. Der Fall, dass Sulfate vorliegen, ist daran zu erkennen, dass der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag nicht vollständig in Säuren löslich ist. Gegebenenfalls ist mit dem in Säuren nicht löslichen Teile das in Abschnitt **181** Gesagte zu befolgen. — Die Abscheidung der Sulfate tritt gegebenenfalls auch ohne Zusatz von Ammoniak, nach Oxydieren des Filtrats von der zweiten Gruppe ein. Wenn dies bemerkt wird, wird der Niederschlag abfiltriert und in der erwähnten Weise behandelt.

---

### IV. Gruppe. Reagens: **Ammoniumsulfid** (**72**).

Ein Teil des Filtrats der dritten Gruppe wird mit Ammoniumsulfid geprüft (**73**). Gegebenenfalls werden aus der Gesamtmenge die Ionen dieser Gruppe gefällt. Beim Filtrieren beobachtet man häufig die Erscheinung des Durchgehens; durch Erwärmen der Lösung mit Ammoniumacetat, wobei Flockung stattfindet, kann sie behoben werden. Die Sulfide, aus denen der Niederschlag bestehen kann, sind: CoS, NiS, MnS und ZnS.

Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und mit sehr verdünnter Salzsäure (75) übergossen.

**Zink-** und **Mangansulfid** werden dabei zersetzt. Die Lösung wird mit Alkalilauge im Überschusse versetzt. **Manganhydroxyd** bleibt gegebenenfalls zurück und bräunt sich infolge Oxydation durch Luftsauerstoff. Über die Reaktionen des Manganions vergl. Abschnitte **78** bis **80**.

Zur Prüfung auf **Zinkion** wird in die alkalische Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Gegebenenfalls findet eine weisse, besonders beim Erwärmen deutlicher werdende Abscheidung von **ZnS** statt. Über die Reaktionen des Zinkions vergl. Abschnitt **81**.

**Kobalt-** und **Nickelsulfid** bleiben zurück (vergl. **76** Fussnote). Der Rückstand wird in konzentrierter Salpetersäure (resp. in einem Gemische von Salz- und Salpetersäure) gelöst. Die Lösung wird nach Abdampfen mit Alkalikarbonat neutralisiert, darauf mit Essigsäure angesäuert und mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit versetzt. **Kobaltion** wird als **Kaliumkobaltinitrit** gefällt. Über die Reaktionen des Kobaltions vergl. Abschnitt **83**.

Zur Prüfung auf Nickelion wird das (von Kobaltion freie!) Filtrat mit Alkalilauge schwach erwärmt. **Ni**·· giebt eine grüne Fällung von $Ni(OH)_2$ (vgl. **75**). Über die Kennzeichnung von **Ni**·· neben **Co**·· mit KCN und Brom und über die Reaktionen von **Ni**·· s. Abschnitt **84**.

---

**V. Gruppe.** Reagens: **Ammoniumkarbonat** (**85** u. **86**).

Vor der Prüfung wird Ammoniumsulfid gegebenenfalls durch Erwärmen unter Zusatz von Essigsäure entfernt. Von dem Schwefel, der sich dabei abscheidet, wird abfiltriert, die Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat versetzt, bis keine weitere sichtbare Vermehrung der Fällung eintritt. Man überzeuge sich, dass das Filtrat beim Erwärmen keine weitere Fällung giebt **86**.

Die Trennung der Karbonate ($BaCO_3$, $SrCO_3$ und $CaCO_3$) wird nach **87** ausgeführt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und ein Teil der Lösung mit Bichromation geprüft. Bei Gegenwart von **Ba**·· tritt eine gelbe Fällung ($BaCrO_4$) ein. Gegebenenfalls wird auch aus dem Rest der Lösung **Ba**·· gefällt, und das gelb gefärbte Filtrat wird wiederum mit Ammoniumkarbonat auf Sr·· und Ca·· geprüft. Im entsprechenden Falle werden **Strontium-** und **Calciumkarbonat** aus der Gesamtmenge gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und nach Auswaschen in Salzsäure gelöst.

Ein Teil der Lösung, welche praktisch frei von Baryumion ist, wird mit Gipswasser auf **Sr**·· geprüft. Die Bildung einer Abscheidung von $SrSO_4$ erfolgt ziemlich langsam, so dass über die Gegenwart von Strontiumion erst nach mehrstündigem Stehen entschieden werden kann.

Ist kein **Sr**·· vorhanden, so wird der andere Rest der Lösung unmittelbar durch Zusatz von Ammoniumoxalat und Ammoniak bis zur

alkalischen Reaktion auf $Ca^{\cdot\cdot}$ geprüft. $Ca^{\cdot\cdot}$ giebt eine weisse, krystallinische Fällung von **Calciumoxalat** (**94**). Bei Gegenwart von $Sr^{\cdot\cdot}$ wird der Rest der Lösung mit einer Lösung von Natriumsulfat vermischt, nach 20—30 Minuten wird von dem Niederschlage abfiltriert, und das Filtrat wird wie oben auf $Ca^{\cdot\cdot}$ geprüft.

Über die Reaktionen der Ionen dieser Gruppe vergl. die Abschnitte **94**, **97** und **98**.

---

## VI. Gruppe.

Das Filtrat der fünften Gruppe kann noch (**99**) die Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ enthalten. Vor der Prüfung auf $Mg^{\cdot\cdot}$ wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure auf $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$, mit Ammoniumoxalat auf $Ca^{\cdot\cdot}$ geprüft. Nötigenfalls werden die entsprechenden Ionen aus dem Filtrate gefällt. Ein Teil der von dem Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit wird (ev. nach Eindampfen) durch Zusatz von Dinatriumphosphat und so viel Ammoniak, dass die Lösung schwach alkalisch reagiert, auf $Mg^{\cdot\cdot}$ geprüft. $Mg^{\cdot\cdot}$ giebt einen krystallinischen Niederschlag (wegen Übersättigung schütteln!) von der Zusammensetzung $MgNH_4PO_4$ (**102**). Das Verfahren zur Prüfung auf $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ hängt davon ab, ob **Mg**-Ion vorhanden ist oder nicht.

1. Das Filtrat der fünften Gruppe ist frei von $Mg^{\cdot\cdot}$. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, die Ammonsalze werden durch schwaches Glühen vertrieben (**100**), der Rückstand in einigen ccm Wasser gelöst. Ein Teil der neutralen Lösung wird geprüft:

auf $K^{\cdot}$ durch Zusatz von Natriumhydrotartratlösung. Zur Aufhebung der Übersättigung wird eine geringe Menge eines trockenen Gemisches von 1 % Weinstein und 99 % Natriumnitrat in die Flüssigkeit gebracht. Gegebenenfalls entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von **Kaliumhydrotartrat**. Über die Reaktionen des Kaliumions vergl. Abschnitt **103**.

auf $Na^{\cdot}$ mit einer heiss gesättigten und wieder abgekühlten Lösung von Dikaliumdihydropyroantimoniat. **Natriumion** giebt damit eine krystallinische Abscheidung (**105**), die sich von der bisweilen gleichzeitig ausfallenden Antimonsäure durch Schlämmen (**100**) trennen lässt.

2. Das Filtrat der fünften Gruppe enthält $Mg^{\cdot\cdot}$ (**101**). Die Lösung wird zunächst wie oben behandelt, der Glührückstand in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen und mit so viel Barytwasser erwärmt, dass das Filtrat bei weiterem Zusatze damit keinen Niederschlag mehr giebt. Aus dem Filtrate wird $Ba^{\cdot\cdot}$ mit Ammoniumkarbonat oder Schwefelsäure gefällt und die davon getrennte Lösung wie die $Mg^{\cdot\cdot}$-freie Lösung auf $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ geprüft.

Über den Fall, dass sich beim Vertreiben von Ammonsalzen Kohle abscheidet, was auf die Gegenwart organischer Verbindungen hindeutet, s. Abschnitt **191**.

---

Ein besonderer Teil des gegebenen Gegenstands wird nach **108** durch Erhitzen mit Alkalilauge auf **Ammoniumverbindungen** geprüft.

---

## II. Tabelle zur Untersuchung auf Anionen.

(Vergl. **110** und **179**)

| | Reaktionen mit Ba-Chlorid | Pb-Acetat | Ag-Nitrat | Besondere Reaktionen und Hinweis auf die Abschnitte |
|---|---|---|---|---|
| **I. Gruppe. Ba-Salz ist in HCl praktisch unlöslich (111).** | | | | |
| **Sulfat-Ion[1]) 112** | weisser Nd. | weisser Nd. lösl. in weins. Ammon (**14**). | — | Heparprobe (**169**), Bleisulfat ist in Säuren nicht unwesentlich löslich. |
| **Fluorsilicium-Ion 113** | weisser Nd. | weisser Nd. | — | Mit K-Ion giebt $SiFl_6''$ charakteristische Fällung (**103**). |
| **II. Gruppe. Die Ba- und Pb-Salze sind in Salpetersäure, aber nicht in Essigsäure löslich (114).** | | | | |
| **Oxalat-Ion 116** | weisser Nd. | weisser Nd. | weisser Nd. | Kennzeichnung neben den folgenden (**125**). |
| **Fluor-Ion 117** | weisser Nd. | weisser Nd. | — | Abscheidung von Kieselsäure an befeuchtetem Glasstabe nach **117**. |
| **Chromat-Ion, resp. Bichromation 119** | gelber Nd. | gelber Nd. | braunroter Nd. | Die angesäuerte Lösung giebt mit Wasserstoffperoxyd eine blaue, in Äther lösliche, leicht zersetzliche Verbindung. |
| **Sulfit-Ion 121** | weisser Nd., aus der Lös. in HCl scheidet sich $BaSO_4$ ab. | weisser Nd. | weisser Nd., beim Erwärmen scheidet sich Silber ab. | Sulfite entwickeln mit verdünnten Säuren $SO_2$. Unterscheidung von Thiosulfation (**124**); Heparprobe (**169**). |
| **Thiosulfat-Ion 123** | weisser Nd., bildet leicht übersättigte Lösungen. | weisser Nd., i. Überschuss von $S_2O_3''$ löslich. | weiss. Nd., i. Übersch. lösl., schwärzt sich unter Abscheidung von $Ag_2S$. | Thiosulfate entwickeln mit verdünnten Säuren $SO_2$, gleichzeitig findet Abscheidung von Schwefel statt; Heparprobe (**169**). |

**III. Gruppe. Die Ba-, Pb- und Ag-Salze sind in Essigsäure löslich (126).**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Phosphat-Ion 127** | weisser Nd. | weisser Nd. | gelber Nd. | Charakteristisch ist ferner die Fällung als $MgNH_4PO_4$ und: $(NH_4)_3 PO_4 . 12 MoO_3$. |
| **Arsenit-Ion 132** | weisser Nd. | weisser Nd. | gelblichweisser Nd., die Lösung in Ammoniak scheidet beim Erwärmen Silber ab. | Arsenite geben beim Einleiten von $H_2S$ in die angesäuerte Lösung Abscheidung von Arsentrisulfid. Unterscheidung von Arseniaten (134). |
| **Arseniat-Ion 133** | weisser Nd. | weisser Nd. | rotbrauner Nd. | Unterscheidung von $AsO_3'''$ 134: Unterschied von $PO_4'''$: Fällbarkeit durch $H_2S$. Das Filtrat von der Fällung durch $H_2S$ ist gegebenenfalls stets auf $PO_4'''$ mit Ammoniummolybdat zu prüfen. |
| **Borat-Ion 135** | weisser Nd. (?) | weisser Nd. | weisser Nd. (?) | Borate geben mit Alkohol u. $H_2SO_4$ eine mit grüner Flamme brennende Verbindung. Verhalten gegen Curcumapapier. |
| **Silikat-Ion 136** | — | — | — | Silikate geben in der Phosphorsalzperle ein Skelett (171). |
| **Karbonat-Ion 137** | — | — | — | Karbonate werden durch verdünnte Säuren unter Entwickelung von $CO_2$ zersetzt, das mit Barytwasser weisse Trübung giebt (vergl. Abschnitt 174). |
| **Tartrat-Ion 138** | weisser Nd., bildet leicht übersättigte Lösungen. | weisser Nd., in Ammoniak löslich. | weisser Nd.; beim Erwärmen der Lösung in Ammoniak, Abscheidung von Silber (Spiegel). | Unterscheidung von Oxalation 139. |

[1]) Auf $SO_4''$ darf nie eine Lösung geprüft werden, in die Schwefelwasserstoff eingeleitet worden ist, da sich durch Einwirkung von Luftsauerstoff immer etwas $SO_4''$ bildet.

## Tabelle zur Untersuchung auf Anionen (Fortsetzung).

| | Reaktionen mit | | | Charakteristische Reaktionen und Hinweis auf die Abschnitte |
|---|---|---|---|---|
| | Ba-Chlorid | Pb-Acetat | Ag-Nitrat | |
| **IV. Gruppe.** | **Ba-Salze sind leicht löslich, Ag-Salze sind in Wasser und Salpetersäure praktisch unlöslich (140).** | | | |
| **Chlor-Ion 141** | — | weisser Nd., in heissem Wasser löslich. | weisser Nd., wird gelöst durch Ammoniak, CN′ u. $S_2O_3''$. | Unterscheidung, resp. Trennung von Br′ u. J′ (**141** resp. **145**). |
| **Brom-Ion 143** | — | weisser Nd. | gelblicher Nd., wird gelöst durch Ammoniak, CN′ und $S_2O_3''$. | Br′ wird durch Chlorwasser zu Br oxydiert, das mit gelbbrauner Farbe in Chloroform, resp. Schwefelkohlenstoff löslich ist. Bei Überschuss von Chlorwasser verschwindet die Färbung. |
| **Jod-Ion 144** | — | gelber Nd. (**14**) | hellgelber Nd.; in Ammoniak nicht löslich. | J′ wird durch Chlorwasser zu J oxydiert, das sich mit rotvioletter Farbe in Schwefelkohlenstoff, resp. Chloroform löst. |
| **Cyan-Ion 146** | — | weisser Nd. | weisser Nd., wird gelöst durch Ammoniak, CN′ u. $S_2O_3''$ | Rhodan- und Berliner-Blaureaktion (**146**); Unterscheidung von Ferro- u. Ferricyaniden (**150**). |
| **Ferrocyan-Ion 147** | — | weisser Nd. | weisser Nd., in Ammoniak nur wenig löslich. | Ferrocyanion giebt mit Ferriion eine blaue Fällung (Berliner Blau). |
| **Ferricyan-Ion 148** | — | — | orangener Nd., wird durch Ammoniak, CN′ u. $S_2O_3''$ gelöst. | Ferricyanion giebt mit Ferroion einen blauen Niederschlag (Turnbulls Blau). Unterscheidung neben Ferrocyanion (**149**). |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Hypochlorit-Ion 151** | — | weisser Nd., der sich beim Erwärmen bräunt. | weisser Nd. (AgCl), vergl. (**151**, 3). | Hypochlorition oxydiert auch in alkalischer Lösung Jodion zu Jod. |
| **Rhodan-Ion 152** | — | — | weisser Nd., wird gelöst durch Ammoniak CN' und $S_2O_3''$. | Verhalten zu Ferriion; vergl. (**69**). |

**V. Gruppe. Die Ba-, Pb- und Ag-Salze sind in Wasser leicht löslich.**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Nitrat-Ion 153** | — | — | — | Reaktion mit Ferrosulfat und Schwefelsäure; Jod-, Brom- und Bichromation sind gegebenenfalls zu entfernen (**154**); Trennung von Nitrition (**155**); Unterscheidung von Chloration (**157**). |
| **Nitrit-Ion 154** | — | gelbe Färbung. | weisser Nd., bei Zusatz von Wasser löslich. | Die Oxydation von Jodion in schwach saurer Lösung (vergl. **144**). |
| **Acet-Ion 156** | — | — | weisser, blätterig-krystallinisch. Nd., bei Zusatz von Wasser löslich. | Verhalten zu Ferriion; Jodion ist nötigenfalls zu entfernen; Kakodylprobe. Bildung von Essigsäureäthylester mit Alkohol und Schwefelsäure. |
| **Chlorat-Ion 157** | — | — | — | Bildung von $ClO_2$ mit konz. Schwefelsäure (Vorsicht!). Nach Reduktion mit Sulfit- oder Ferroion giebt die Lösung mit Ag-Ion die Reaktionen auf Cl'. |

# III. Tabelle über die Voruntersuchung und Lösung, resp. Aufschliessung fester Gegenstände.

## Vorprüfung (166).

**I. Versuche im Glühröhrchen** (168). Die auffälligsten Erscheinungen sind:

A. Abgabe von Wasser: (krystallwasserhaltige Salze), Schmelzen (leicht schmelzbare Salze).

B. Bildung eines Sublimats:

Ein **weisses Sublimat** kann bestehen aus: Ammonsalzen, Arsen- und Antimontrioxyd, Quecksilbersalzen (letztere werden beim Erhitzen mit Natriumkarbonat rot).

Ein **gelbes Sublimat** kann bestehen aus: Arsentrisulfid, Quecksilberjodid, Schwefel.

Ein **graues** bis **dunkles Sublimat** kann bestehen aus: Quecksilber, Arsen oder Jod.

C. Änderung der Farbe zeigen Salze von Schwermetallen, manche Oxyde, organische Verbindungen.

D. Abgabe von flüchtigen Zersetzungsprodukten: Es werden gegebenenfalls abgegeben:

| | |
|---|---|
| Sauerstoff | von Superoxyden, HgO, Nitraten, Chloraten, |
| Kohlendioxyd | „ Karbonaten und Oxalaten, |
| Kohlenoxyd | „ Oxalaten, |
| Schwefeltrioxyd | „ Sulfaten, |
| Schwefeldioxyd | „ Sulfiden bei Zutritt von Luft, |
| Stickstoffdioxyd | „ Nitraten, |
| Brom | „ Bromiden bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, |
| Jod | „ Jodiden bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, |
| Cyan | „ Cyaniden, |
| Arsen (Knoblauchgeruch) | „ Arsenverbindungen, |
| Ammoniak | „ Ammonsalzen, |
| Empyreumatische Dämpfe | von organischen Verbindungen. |

**II. Verhalten auf der Kohle** (169).

A. Metallkörner und Beschläge.

a. Metallkörner ohne Beschlag können bestehen aus:

Gold: gelb, duktil, Silber: weiss, duktil,
Kupfer: rote Massen, Zinn: weiss, duktil, schmelzbar,
Platin, Kobalt, Nickel, Eisen } bilden graue Massen, sind magnetisch.

b. Metallkörner mit Beschlag können bestehen aus:

| | | |
|---|---|---|
| Antimon: | weiss, spröde, | Beschlag weiss, |
| Wismut: | spröde, | „ braungelb, |
| Blei: | weiss, duktil, | „ gelb. |

c) Beschläge ohne Metallkorn können bestehen aus:
Arsentrioxyd, weiss (Knoblauchgeruch),
Kadmiumoxyd,
Zinkoxyd, weiss, in der Hitze gelb,
Quecksilberverbindungen.

B. Grün-, resp. gelb gefärbte Schmelzen können bestehen aus Manganaten, resp. Chromaten oder Sulfiden; grüne, nicht schmelzbare Massen (Chromoxyd) deuten auf Chromisalze. Die Schmelze auf der Kohle wird immer auf ihr Verhalten gegen metallisches Silber nach Zerkleinern und Befeuchten mit Wasser zur Untersuchung auf schwefelhaltige Verbindungen geprüft (Heparprobe siehe S. **180**). Man beachte Täuschungen durch Jodide.

C. Weisse, ungeschmolzene Massen. Nach Befeuchten mit einer Lösung von Kobaltnitrat und Glühen in der Oxydationsflamme geben:
Die Oxyde der alkalischen Erden graue Massen,
Magnesiumoxyd fleischfarbene „ ,
Aluminiumoxyd blaue „ .

Arsenite, Borate, Phosphate und Silikate geben beim Glühen nach Befeuchten mit Kobaltnitratlösung auch blaue, aber zum Teil schmelzbare Massen.

**III. Reduktionsversuche mit Natrium oder Magnesium nach Hempel** (vergl. Abschnitt **170** und No. VII dieser Tabelle).

**IV. Prüfung in der Phosphorsalz- oder Boraxperle (65).** Die Färbungen entsprechen Verbindungen folgender Elemente (vergl. Abschnitt **171**):

| Farbe der | **Phosphorsalzperle,** resp. der nach Erhitzen in der Oxydations-, resp. Reduktionsflamme | | **Boraxperle** nach Erhitzen in der Oxydations-, resp. Reduktionsflamme | |
|---|---|---|---|---|
| | Oxydationsflamme | Reduktionsflamme | Oxydationsflamme | Reduktionsflamme |
| **Farblos** | Die meisten farblosen Salze. $SiO_2$ (Skelett) | $SiO_2$, Cu, Mn | $SiO_2$ | $SiO_2$, Mn, Cu |
| **Grau** | — | Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni | — | Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni |
| **Rot** | Fe, Ni | Fe, Cu | Fe, Ni | Cu |
| **Gelb** | Fe, Ag, Ni | Fe | Fe, Ag, Ni | — |
| **Grün** | Cr, Cu | — | Cr, Cu | Cr, Fe |
| **Blau** | Co, Cu | Co | Co, Cu | Co |
| **Violett** | Mn | — | Mn- u. Co-haltiges Ni | — |

**V. Flammenreaktionen** (vergl. **106** und **172**).

Es wird entsendet:

| | | |
|---|---|---|
| Gelbes | Licht von flüchtigen | Natriumverbindungen, |
| Rotgelbes | „ „ „ | Calciumverbindungen, |
| Rotes | Licht von flüchtigen | Strontium- u. Lithiumverbindungen, |
| Blauviolettes | „ „ „ | Kaliumverbindungen, |
| Grünes | „ „ „ | Baryumverbindungen, Borsäure, |
| Fahlblaues | „ „ „ | Blei-, Arsen- und Antimonverbindungen. |

**VI. Vorprüfung auf Säuren** (**173**).

A. Beim Übergiessen des (ev. zerkleinerten) Gegenstands mit verdünnter Schwefelsäure (**174**) werden gegebenenfalls entwickelt:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlendioxyd | von | Karbonaten, |
| Cyanwasserstoff | „ | Cyaniden, |
| Schwefeldioxyd | „ | Sulfiten und Thiosulfaten, |
| Braune Dämpfe | „ | Nitriten, |
| Schwefelwasserstoff | „ | Sulfiden, |
| Essigsäure | „ | Acetaten, |
| Unterchlorige Säure | „ | Hypochloriten, |
| Sauerstoff | „ | Superoxyden der Alkalien und alkalischen Erden. |

B. Beim Übergiessen (resp. Erwärmen) mit konzentrierter Schwefelsäure (**175**) werden gegebenenfalls abgegeben:

| | | |
|---|---|---|
| Chlorwasserstoff | von | Chloriden, |
| Fluorwasserstoff | „ | Fluoriden, |
| Schwefeldioxyd | „ | Sulfiten oder Thiosulfaten, |
| Essigsäure | „ | Acetaten, |
| Chlor | „ | Chloriden bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, |
| Chlordioxyd | „ | Chloraten, |
| Brom (u. Bromwasserstoff) | von | Bromiden, |
| Jod | von | Jodiden, |
| Braune Dämpfe | „ | Nitriten oder Nitraten, |
| Sauerstoff | „ | Chromaten, Permanganaten, Superoxyden, |
| Kohlendioxyd | „ | Karbonaten und Oxalaten, |
| Kohlenoxyd | „ | Oxalaten, Tartraten, Cyaniden. |

C. Eine Probe wird ferner mit einem Gemische von Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure auf **Acetate** (nach **156**), resp. auf **Borate** (nach **135**) geprüft.

**VII. Über das Verhalten gegen Lösungsmittel** (vergl. Abschnitt **176**).

## Lösung, resp. Aufschliessung fester Gegenstände.

Über die Herstellung einer Lösung mit Wasser, resp. mit verdünnten Säuren vergl. Abschnitt **177**, über die Herstellung einer Lösung zur Prüfung auf Anionen Abschnitt **179**.

Von Stoffen, die in Wasser und Säuren nicht löslich sind, ermittele man, ob es Halogenide, Sulfate, Cyanide, Fluoride, Sulfide, Oxyde, resp. Silikate sind. Über die entsprechenden Verfahren zur Aufschliessung vergl. die Abschnitte **180—190**.

Für die Entscheidung des Charakters dieser Verbindungen erweist sich im besonderen die Hempelsche Methode der Reduktion mit Magnesium oder Natrium sehr nützlich. Über das Verfahren zur Kennzeichnung von Silikaten und Sulfaten ist in Abschnitt **170** das Erforderliche gesagt. Zur Prüfung auf Halogenide löst man das Glühprodukt in verdünnter Salpetersäure und prüft die Lösung mit Silbernitrat. — Oxyde und Sulfide sind häufig leicht durch die Farbe und bisweilen durch das Verhalten in der Phosphorsalzperle zu erkennen. Wenn keine Sulfate vorliegen, kann man zwischen Oxyden und Sulfiden nach **170** entscheiden.

---

# NOTIZEN.

CR
JW

## NOTIZEN.











